Ciencia y Tecnología
Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación
CICY

Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C.

Posgrado en Ciencias de Materiales Poliméricos

“MEMBRANAS DE RESIDUOS DE POLIESTIRENO SULFONADO PARA REMOCIÓN DE COLORANTES ”

Tesis que presenta:

STEPHANIA SANTANA LUNA

En opción al título de

MAESTRA EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Directora de Tesis:

Dra. María Ortencia González Díaz

Mérida, Yucatán, México

2025

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Stephania Santana Luna titulado **Membranas de residuos de poliestireno sulfonado para remoción de colorantes**, fue realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de investigación de Materiales para Aplicaciones Especializadas, en el laboratorio de membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. María Ortencia González Díaz, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente

Dr. José Luis Hernández Stefanoni
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 18 de junio de 2025

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. (CICY), por permitirme realizar mis estudios de posgrado en la Unidad de Materiales Poliméricos en el Laboratorio de Membranas.
A El Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (SECIHTI), anteriormente llamado Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el financiamiento de la beca otorgada con numero de CVU. 1281333 para realizar mis estudios de posgrado y al proyecto ciencia de frontera CONAHCYT CF-2023-I-670

A mi asesora de tesis, la Dra. María Ortencia González Díaz, por su apoyo durante todo el proceso de la maestría y por permitirme ser parte de su equipo de trabajo. Al Dr. Manuel Aguilar Vega por permitirme el uso de instrumentos de trabajo como la celda Sterlitech y por su apoyo en la revisión de mi tesis.
A mis revisores, Dr. Humberto Vázquez y el Dr. Ángel Montes por su tiempo y consejos en la revisión de mi tesis.

A los técnicos Dra. Rita Sulub y Santiago Duarte por su apoyo técnico en el análisis SEM y FTIR. A la Dra. Nayeli Rodríguez Fuentes por permitirme utilizar el equipo UV en el laboratorio de Química macromolecular y al Dr. Mauricio Huhn Ibarra por su apoyo en el uso del equipo de UV y en el reómetro para la prueba de viscosidad, así como en la determinación de resultados.

Al Dr. Jorge Uribe Calderón por el acceso al uso del equipo de medición de ángulo de contacto y al Dr. Marcial Yam por su apoyo en la realización de las pruebas, así como sus consejos y orientación dentro del laboratorio para mis experimentos.

A mis amigos de maestría Marisa Perianza, Jesús Garfias, Gerardo Castillo y Jack Ramos, así como a mis compañeros de laboratorio, Paulina Varguez, Mónica Correa y Erick Uc.

DEDICATORIAS

Este trabajo está dedicado a mi familia: a mis padres, Violeta Luna Delgado y Fausto Santana Martínez, por su apoyo y amor incondicional para alcanzar mis propósitos y metas; a mis hermanos, Melissa Santana y Samuel Santana, por siempre creer en mí y brindarme su amor y apoyo.

A mis abuelos Fausto Santana a quien recuerdo con especial cariño y gratitud, cuya partida en abril de 2024 marcó profundamente mi vida, Isidra Martínez, Irma Delgado y Norberto Luna por inculcarme valores, motivarme a soñar en grande y ser ejemplo de esfuerzo y dedicación.

A todas las personas que han contribuido a mi crecimiento personal con su cariño, paciencia, tiempo y confianza, entre ellas mi novio Maximiliano Islas.

Y a todos mis maestros académicos, quienes de distintas formas aportaron a mi formación profesional.

INDICE

INTRODUCCIÓN 1
HIPOTESIS 3
OBJETIVOS 4
General 4
Objetivos específicos 4
CAPITULO I 5
ANTECEDENTES 5
1.1 Escasez de agua 5
1.2 Principales tratamientos de agua 6
1.3 Tecnología de membranas 7
1.3.1 Definición de membranas 8
1.3.2 Clasificación de membranas 9
1.4 Proceso de separación de membranas 11
1.4.1 Ensuciamiento de membrana 14
1.5 Fabricación de membranas 16
1.5.1 Inversión de fase 17
1.6 Antiensuciamiento 17
1.7 Sulfonación 19
1.8 Materiales propuestos 20
1.8.1 Poliestireno 22
1.8.2 Residuos de poliestireno y sus aplicaciones 23
CAPITULO II 25
METODOLOGIA EXPERIMENTAL 25
2.1 Sulfonación del Poliestireno (PSE) 25
2.2 Grado de sulfonación 26
2.3 Elaboración de las membranas de PSE 26
2.4 Caracterización fisicoquímica 27
2.4.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 27
2.4.2 Ángulo de contacto 27

2.4.3 Capacidad de absorción de agua (Q) y pérdida de masa (WL).....28

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido.....29

2.4.5 Radio promedio de poro.....29

2.4.6 Porosidad de la membrana 29

2.5 Desempeño de las membranas 30

2.5.1 Flujo de agua y eliminación de colorantes 30

2.5.2 Pruebas mecánicas 32

CAPITULO III..... 33

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....33

3.1 Sulfonación del material.....33

3.2 Análisis FTIR del PSE y PSE sulfonado 33

3.3 Optimización del método de elaboración de membrana 34

3.3.1. Efecto del baño de coagulación en la morfología de las membranas de PSE disueltas en NMP.....35

3.3.2 Efecto de la morfología en las pruebas de antiensuciamiento 39

3.4 Sustitución del disolvente NMP por alternativas ecológicas en la elaboración de membranas de PSE.....41

3.4.1 Morfología de las membranas de PSE elaboradas en DMI en el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético y la adición de $NaHCO_3$ 43

3.4.2 Morfología de las membranas de PSE en DMI en el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético.....44

3.5 Determinación de ángulo de contacto 45

3.5.1 Absorción de agua y pérdida de masa.....46

3.6 Desempeño en la separación de las membranas de PSE y PSE sulfonado 48

3.6.1 Radio promedio de poro y porosidad de las membranas de PSE en disolventes NMP y DMI en el baño de coagulación (80/20) 2-propanol/ácido acético 50

3.7 Desempeño en la eliminación de colorante.....51

3.8 Resultados de pruebas mecánicas de las membranas de PSE y PSE sulfonadas 52

CAPITULO IV 55

CONCLUSIONES.....55

REFERENCIAS 56

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de los tratamientos de agua. 6

Figura 2. Funcionamiento de membrana impulsada por presión 9

Figura 3. Esquema de clasificación de membranas 10

Figura 4. Tipos de estructuras de membranas 11

Figura 5. Diagrama de concentración de soluto en una membrana. 12

Figura 6. Función de una membrana a diferentes concentraciones 14

Figura 7. Mecanismos de ensuciamiento 15

Figura 8. Modificación de la superficie de la membrana 18

Figura 9. Comparación entre membrana sulfonada y sin sulfonar. 20

Figura 10. Elaboración de membrana. 27

Figura 11. Goniómetro 590. 28

Figura 12. Esquema de prueba de flujo anitensuciamiento 31

Figura 13. Espectro de FTIR de PSE, PSE-3 y PSE-5 34

Figura 14. Membranas PSE-3 (A) y PSE-5(B) en el baño (50/50) 1-propanol / 2-propanol- $NaHCO_3$ 36

Figura 15. Micrografías de membranas PSE, (A) vista superficial y (B) sección transversal. PSE-3 (C) vista superficial , (D) sección transversal y PSE-5 (E) vista superficial, (F) sección transversal. 37

Figura 16. Membranas PSE-3 (A) y PSE-5(B) en el baño (80/20) 2-propanol/vinagre-$NaHCO_3$ 38

Figura 17. Membranas PSE-3 (A) y PSE-5(B) en el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético 38

Figura 18. Micrografías de membranas PSE, (A) vista superficial, (B) sección transversal y (C) cara inferior. PSE-3 (D) vista superficial , (E) sección transversal y (F) cara inferior, y PSE-5 (G) vista superficial, (H) sección transversal y (I)cara inferior 39

Figura 19. Gráfico de porcentaje de eliminación de colorantes de membranas de PSE elaboradas en baño 2-propanol/ácido acético- $NaHCO_3$ 40

Figura 20. Imágenes físicas de membranas de PSE en NMP en el baño 2-propanol / ácido acético sin sal 41

Figura 21. Membrana de PSE-3 (A) en el baño de (50/50) 1-propanol/2-propanol-$NaHCO_3$, PSE-3 (B) el baño (80/20) 2-propanol/vinagre blanco y PSE-3 (C) preparadas disolviendo en DMI y preparando la membrana en un baño 2-propanol/ácido acético-$NaHCO_3$. 42

Figura 22. Micrografías de membranas PSE, (A) vista superficial, (B) sección transversal y (C) cara inferior. PSE-3 (D) vista superficial , (E) sección transversal y (F) cara inferior, y PSE-5 (G) vista superficial, (H) sección transversal y (I)cara inferior 43

Figura 23. Micrografías de membranas PSE, (A) vista superficial, (B) sección transversal y (C) cara inferior. PSE-3 (D) vista superficial , (E) sección transversal y (F) cara inferior, y PSE-5 (G) vista superficial, (H) sección transversal y (I)cara inferior 45

Figura 24. Angulo de contacto de agua de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5 46

Figura 26. Gráfico de porosidad y tamaño de poro de membranas PSE y PSE sulfonado 51

Figura 25. Gráfico comparativo de membranas de PSE y PSE sulfonado en DMI 52

Figura 27. Gráfico de esfuerzo-deformación de las membranas de PSE y PSE sulfonado 54

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características del funcionamiento de la membrana 8

Tabla 2. Parámetros relacionados con el ensuciamiento de la membrana.... 13

Tabla 3. Concentraciones para la sulfonación de PSE..... 25

Tabla 4. Densidad del polímero..... 30

Tabla 5. Parámetros utilizados para determinar flujo (J)..... 31

Tabla 6. Grado de sulfonación de la membrana 33

Tabla 7. Baños de coagulación en solvente NMP 35

Tabla 8. Baños de coagulación de las membranas usando DMI como disolvente 42

Tabla 9. Absorción y pérdida de masa en las membranas..... 47

Tabla 10. Flujos y % RF de las membranas de PSE en DMI en el baño 2-propanol / ácido acético a una presión de 5 bar 49

Tabla 11. %RF de las membranas de PSE en DMI en el baño (80/20) 2-propanol / ácido acético a una presión de 9 bar 49

Tabla 12. Tamaño de poro y porosidad 50

Tabla 13. Resultados de pruebas mecánicas, módulo elástico y máxima tensión 53

RESUMEN

En el presente trabajo se elaboraron membranas planas asimétricas a partir de poliestireno expandido (PSE) y poliestireno expandido sulfonado a dos diferentes concentraciones (3% y 5%) obtenido de material de embalaje reciclado. Las membranas se fabricaron mediante el método de inversión de fase por separación inducida (NIPS por sus siglas en Inglés), utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) y dimetil isosorbida (DMI) como disolventes y diferentes mezclas de baños de coagulación, destacando la mezcla 2-propanol/ácido acético (80/20 v/v), que mostró un desempeño superior en términos de permeabilidad y estructura.

Las membranas sulfonadas mostraron mejoras significativas en su morfología, hidrofilicidad y desempeño. El ángulo de contacto disminuyó progresivamente con el grado de sulfonación (de 89° en PSE a 67° en PSE-5), lo que indica un aumento en la afinidad por el agua. Esta mayor hidrofilicidad se tradujo en un mejor comportamiento antiensuciamiento y en un mayor porcentaje de recuperación del flujo tras los ciclos de operación (%RF), tanto a 5 como a 9 bar. A pesar de una ligera reducción en la rigidez mecánica, las membranas sulfonadas mantuvieron una resistencia aceptable y una mayor deformabilidad, características deseables para aplicaciones donde se requiere flexibilidad sin comprometer la integridad estructural. La evaluación del desempeño en separación, usando el colorante reactivo negro 5 (RB5) como soluto modelo, exhibió una mayor eficiencia de rechazo en las membranas con mayor grado de sulfonación, incluso bajo presiones elevadas. Asimismo, el análisis del tamaño de poro y la porosidad mostró que la sulfonación favorece una estructura más porosa sin afectar significativamente la porosidad total, lo que mejora la permeabilidad sin sacrificar la selectividad.

En general, los resultados obtenidos demuestran que la sulfonación del PSE reciclado permite el desarrollo de membranas eficientes para aplicaciones de tratamiento de aguas, con potencial para su implementación en tecnologías sostenibles de separación, al mismo tiempo que contribuye a la revalorización de residuos plásticos dentro de una economía circular.

ABSTRACT

The present work reports the elaboration of asymmetric flat membranes from expanded polystyrene (EPS) obtained from recycled packaging material, as well as sulfonated expanded polystyrene with two different sulfonation degrees (3% and 5%). The membranes were prepared via the non-solvent-induced phase separation (NIPS) method, using N-methyl pyrrolidone (NMP) and dimethyl isosorbide (DMI) as solvents, and various coagulation baths, with 80/20 (v/v) 2 propanol/ acetic acid mixture showing the best performance.

The sulfonated membranes showed significant improvements in morphology, hydrophilicity, and performance. The contact angle decreased with the degree of sulfonation (from 89° in PSE to 67° in PSE-5), indicating a higher water affinity. This enhanced hydrophilicity resulted in improved antifouling behavior and higher flux recovery ratios (%RFR) after operational cycles, both at 5 and 9 bar. Despite a slight reduction in mechanical stiffness, the sulfonated membranes maintained acceptable strength and greater deformability, desirable characteristics for applications requiring flexibility without compromising structural integrity.

The performance evaluation for separation, using Reactive Black 5 (RB5) dye as a model solute, showed improved rejection efficiency in membranes with a greater sulfonation degree, even under high pressures. Also, pore size and porosity analysis revealed that sulfonation promotes a more porous structure without significantly affecting total porosity, enhancing permeability without sacrificing selectivity.

Overall, the results demonstrate that sulfonation of recycled PSE enables the development of efficient membranes for water treatment applications, with potential for implementation in sustainable separation technologies, while also contributing to the valorization of plastic waste in a circular economy.

INTRODUCCIÓN

Los recursos hídricos desempeñan un papel vital en nuestra vida cotidiana y en el ecosistema en general. Lamentablemente, la urbanización y el cambio climático están provocando la escasez de agua a nivel mundial; México es uno de los 25 países del mundo que enfrenta un mayor estrés hídrico. Su nivel de estrés hídrico es "alto", lo que significa que cada año se extrae una media del 40% del agua disponible para su uso [1]. Según el banco mundial en 2016 al menos 933 millones de personas enfrentaban escasez de agua y se proyecta un déficit del 40% entre la demanda prevista y el suministro de agua disponible para el año 2030 [2]. Con un porcentaje de áreas con sequía del 31.2% al 15 de diciembre del 2024. La escasez de agua, especialmente en la zona norte del país, se ve agravada por el uso industrial del agua, lo que incluye sectores como la industria textil. Según datos reportados por la ONU, la industria textil es responsable del 20% del agua contaminada a nivel mundial, ya que se requieren 7500 litros de agua, el equivalente a la cantidad de ese líquido vital que bebe una persona promedio en siete años, para la confección de prendas y se liberan al ambiente hasta 200.000 toneladas de pigmentos y colorantes al año, si el agua no es eficientemente tratada [3]. Por esta razón, resulta cada vez más crucial implementar soluciones que faciliten la reutilización de las aguas residuales y la recuperación de materias primas disueltas. Entre los tratamientos empleados en la industria textil se encuentran la filtración, floculación, oxidación, adsorción y la tecnología de membranas. La tecnología de membranas comparada con otros métodos convencionales se presenta como una solución más simple, flexible operacionalmente hablando, ya que las membranas son fácilmente escalables, más económicas y eficientes, lo que conlleva una separación con menor energía, y con menor impacto medioambiental [4]. El uso de membranas es una de las tecnologías que más aceptación e innovación ha tenido en los últimos años en el tratamiento de agua. Una membrana actúa como una barrera selectiva, funcionando como una interfaz entre dos fases, permitiendo el paso de ciertas partículas y reteniendo otras. Las membranas se caracterizan por su porosidad, clasificándose en porosas y no porosas; por su naturaleza, que puede ser biológica o sintética; y por su configuración, que puede ser simétrica o asimétrica, entre otras posibles configuraciones. Según su funcionamiento, las membranas se clasifican en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), y osmosis inversa (OI), cada una con tamaños de poro y requerimientos de presión diferentes. Se elaboran con materiales poliméricos como acetato de celulosa (CA), polisulfona (PSF), polietersulfona (PES), poliacrilonitrilo (PAN), poliamida (PA) y poliimidas [5]. La mayoría de estos polímeros poseen buenas propiedades térmicas, resistencia química y mecánica, además de una buena

estabilidad hidrolítica; sin embargo, cuando se emplean para tratamiento de agua, por su carácter hidrofóbico, se promueve el depósito de contaminantes en su superficie lo que se conoce como ensuciamiento. Además, su uso genera residuos plásticos de manera continua una vez que las membranas finalizan su tiempo de vida útil, lo cual se convierte en un desafío ambiental. En los últimos años el uso excesivo de materiales poliméricos se ha convertido en un grave problema ambiental. Actualmente, millones de toneladas de plástico son desechados anualmente en todo el mundo, la mayoría de ellos son tirados en vertederos o incinerados. Estos residuos contribuyen significativamente a la contaminación plástica a nivel mundial. En este contexto, en México se generan diariamente 102,895 toneladas de residuos, 83.93% en sitios de disposición final, con una tasa de reciclabilidad baja (9.63%) [6]. Se ha identificado que el polietileno de baja densidad, el polipropileno y el poliestireno son los plásticos que más contribuyen, siendo el poliestireno el de menor potencial de reciclaje debido a la relación costo/beneficio del proceso. El poliestireno expandido (PSE) se usa ampliamente en envases desechables de un solo uso y materiales de embalaje. Recientemente, los residuos plásticos de PSE de un solo uso han sido considerados un material potencial para la economía circular [7,8] . Dentro de este contexto, se propone el desarrollo de membranas asimétricas usando residuos plásticos de poliestireno expandido (PSE) y poliestireno sulfonado al 3% y 5% (PSE-3 y PSE-5) para su aplicación en la eliminación de colorantes. Estudios recientes han determinado que, agregando grupos sulfónicos a la cadena polimérica, se puede mejorar la hidrofilicidad, permeabilidad, morfología y su capacidad de anti-ensuciamiento de las membranas poliméricas [9]. Adicionalmente, se propone el uso de dimetil isosorbida como disolvente verde con el objetivo de lograr un proceso de fabricación de membranas más sustentable.

HIPOTESIS

La introducción de grupos sulfónicos ácidos en los residuos de poliestireno expandido (PSE) le conferirá afinidad por el agua, lo que mejorará sus propiedades de antiensuciamiento y su desempeño como membranas para eliminación de colorantes.

OBJETIVOS

General

Evaluar el efecto del grado de sulfonación en la capacidad de antiesuciamiento y la separación de colorantes en membranas asimétricas de poliestireno (PSE) reciclado, para su aplicación en el proceso de purificación de agua.

Objetivos específicos

I. Realizar la sulfonación de poliestireno expandido (PSE) reciclado proveniente de materiales de embalaje, a dos diferentes grados de sulfonación (5% y 3%).
II. Establecer las condiciones fisicoquímicas ideales para elaboración de membranas asimétricas a partir de PSE usando N-metil-2-pirrolidona (NMP) y dimetil isosorbida como disolventes (DMI).
III. Caracterizar la morfología de las membranas asimétricas y sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas.
IV. Evaluar el desempeño de las membranas de poliestireno y poliestireno sulfonado mediante la determinación del flujo de agua, sus propiedades antiincrustantes y eficiencia en la eliminación de colorante negro 5.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Escasez de agua

La crisis actual del agua es uno de los problemas más grandes a nivel global, su ciclo se ve afectado debido al cambio climático, por lo que numerosas regiones del mundo se encuentran en sequías graves y periodos cortos de precipitación extrema, provocando una amenaza a la supervivencia de la población. En México este problema de escasez de agua se ha manifestado a través de crisis hídricas, la zona norte/centro del país con terrenos áridos o semiáridos tiene escasas precipitaciones de 400 mm en promedio, mientras que la zona sur tiene precipitaciones de 2000 mm por año. En el 2020 las precipitaciones no lograron abastecer en su totalidad todas las presas del centro y norte de México, y el estado de la mayoría de los acuíferos es crítico. Se estima que los efectos de este déficit se duplicarán para el 2050. A pesar de que las estimaciones nacionales oculten el estrés hídrico regional, la situación sigue siendo alarmante, debido a una disminución del 30% en la disponibilidad de agua per cápita en las últimas 3 décadas [10,11].

Esta situación conlleva graves implicaciones a la salud pública, ya que aunado al estrés hídrico, el 8% de las fuentes de agua subterránea presenta contaminación, el agua subterránea proporciona el 62% del consumo humano del agua en México. Esta contaminación reportada se debe a distintos factores como la salinización o la intrusión marina, al igual que los contaminantes del suelo procedentes de actividad agrícola, metales pesados, así como colorantes de la industria textil. Las principales industrias que provocan la liberación de colorantes en el medio ambiente son: Las industrias textiles (54%) forman la mitad de los efluentes de colorantes existentes en el medio ambiente mundial, seguidas de las industrias de teñido (21%), las industrias de papel y pulpa (10%), las industrias de curtiduría y pintura (8%) y las industrias de fabricación de colorantes (7%) [12].

Los tintes sintéticos, como subproductos de la industria, plantean riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Cada año la producción mundial de tintes sintéticos es de 700,000 toneladas, y la industria textil utiliza más de 10,000 toneladas de estos [13]. El color, la composición, la temperatura y el pH de los cuerpos de agua cambian cuando estos tintes químicos, que permanecen inalterados, se introducen en diferentes entornos acuáticos. La contaminación del medio acuático se está convirtiendo en un problema grave. Los colorantes se

consideran micro contaminantes y son visibles en el medio acuático en concentraciones muy bajas, como 1 mg L^{-1} teniendo un efecto directo en el hábitat [14].

Por lo tanto, es necesario un enfoque integral, para combatir y/o disminuir la escasez de agua limpia en México, promoviendo prácticas sostenibles de gestión de agua y el desarrollo de métodos económicamente viables y ambientalmente sostenibles para el tratamiento eficiente de los tintes que contienen las aguas residuales antes de su liberación final al ecosistema.

1.2 Principales tratamientos de agua

El tratamiento general de aguas residuales (Figura 1), se divide en el tratamiento preliminar, el tratamiento primario, el tratamiento secundario y el tratamiento terciario. El tratamiento terciario es más importante que otros porque mejora el tratamiento de efluentes y resulta ser un método de tratamiento avanzado. En particular, para el proceso de tratamiento de aguas residuales provenientes de industriales textiles se clasifica principalmente en tres tipos: biológico, químico y físico [15].

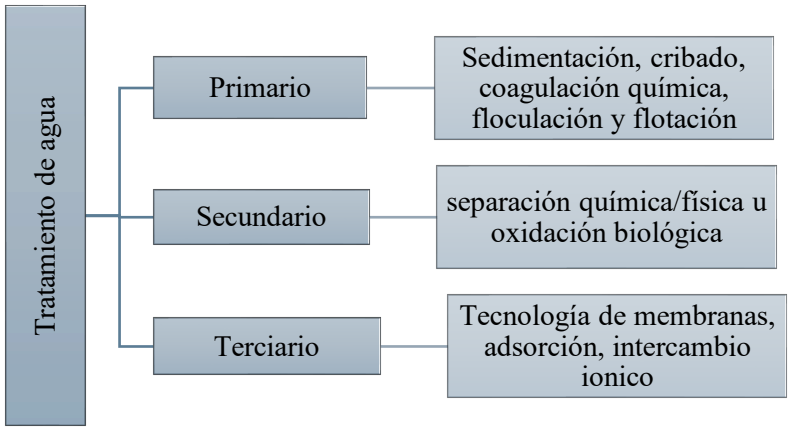

Figura 1. Representación esquemática de los tratamientos de agua.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) emite los parámetros contaminantes y las normativas de la calidad del agua que se deben cumplir para que una fuente de agua se considere segura y potable. El agua superficial se procesa en plantas de tratamientos de aguas residuales y plantas de tratamiento de agua potable aplicando pasos de tratamiento como cribado grueso y fino, sedimentación, coagulación/floculación; estos últimos eliminan el material iónico/coloidal como

partículas de arcilla y metales. Mediante la filtración de lodos activos y arena es posible eliminar la materia orgánica; sin embargo, los microorganismos disueltos (virus, bacterias y partículas de menor tamaño) se eliminan mediante procesos de filtración como: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) [16,17]. La filtración desempeña un papel importante como barrera de múltiples contaminantes. Su eficiencia depende del tamaño de las partículas a separar, por ejemplo, la presencia de sólidos suspendidos o partículas aumenta la resistencia del paso del agua, presentando un bajo rendimiento de eliminación de partículas.
En este contexto, varios investigadores han desarrollado diferentes tipos de filtros debido a los problemas que enfrentan las personas de la región específica, algunos como lo son la adsorción, los procesos de oxidación avanzada (AOP), la nanofiltración (NF) y las membranas de ósmosis inversa (RO). Por lo tanto, se plantea el estudio de diferentes tamaños de poro del filtro para cada una de sus diversas aplicaciones.
En cuanto a los enfoques recientes de tratamiento para aguas residuales industriales de tintes se incluyen la separación por membranas, adsorción, procedimientos de oxidación avanzada (AOP), tratamientos bioelectroquímicos y degradación fotocatalítica para la reducción de contaminantes orgánicos de efluentes industriales [18].

1.3 Tecnología de membranas

La separación por membranas es una tecnología avanzada para el tratamiento de aguas residuales. Este proceso está enfocada en el transporte o rechazo de componentes, especies o sustancias a través de membranas, permitiendo el paso del líquido por filtrar, pero impidiendo el paso de sustancias no deseadas. Esta tecnología se utiliza principalmente como una alternativa en el tratamiento de aguas para abastecimiento doméstico o industrial, así como en otros procesos de separación. Además, permite un procesamiento híbrido de fácil aplicación y las propiedades de la membrana se pueden ajustar al proceso de separación. Sin embargo, esta tecnología presenta algunos inconvenientes, como la polarización de la concentración, el ensuciamiento de la membrana, la baja vida útil de la membrana y la baja selectividad y flujo. Estos obstáculos pueden superarse diseñando membranas con diferentes morfologías que requieren diferentes propiedades físicas y químicas. Respecto a su funcionamiento de filtración, específicamente MF, UF, NF pueden filtrar partículas de 0.5 a 0.005 μm, mientras que OI puede eliminar casi todos los contaminantes más grandes que una molécula de agua. En la tabla 1 se muestran algunas características de los tipos de filtración, como son tamaño de poro e intervalo

de presión de operación. UF se utiliza para el reciclaje y la separación de colorantes insolubles en agua, como el colorante disperso y el colorante índigo, mientras que los procedimientos de NF y OI se utilizan para hidrolizar colorantes reactivos de las aguas residuales de colorantes, MF generalmente no se utiliza para el tratamiento de aguas residuales debido a su gran tamaño de poro [19].

Dependiendo del tamaño de poro, estas membranas operan a diferentes intervalos de presión, por ejemplo, la microfiltración se diferencia de la ósmosis inversa y la nanofiltración porque no requiere presión elevada.

Tabla 1. Características del funcionamiento de la membrana

Membrana	Tamaño de poro	Rango de presión de flujo (bar)
Microfiltración (MF)	0.1 – 10 µm	0.1 - 2.0
Ultrafiltración (UF)	1 – 100 nm	1.0 - 5.0
Nanofiltración (NF)	0.1 – 1 nm	5.0 - 20
Ósmosis Inversa (OI)	<1 nm	10 - 100

1.3.1 Definición de membranas

Las membranas son una barrera selectiva (interfaz) que separa dos fases adyacentes y regula el transporte de sustancias entre las dos fases, tiene una estructura delgada y semipermeable, permitiendo el paso de ciertas sustancias mientras bloquea el paso de otras [20]. Esta interfaz puede ser molecularmente homogénea (es decir, uniforme en composición y estructura) o puede ser química y físicamente heterogénea (contener agujeros o poros de diferentes dimensiones).

El flujo a través de las membranas se basa en diferentes fuerzas impulsoras. Existen procesos de membranas que están basados en el equilibrio, procesos de membranas basadas en el desequilibrio, procesos no impulsados por presión y los impulsados por presión (Figura 2). Las membranas separan las moléculas y sustancias basándose tanto en las interacciones químicas como en el tamaño de los poros. Respecto a interacciones químicas, las membranas de intercambio iónico contienen grupos ionizables que atraen o repelen iones específicos, lo que permite la separación de iones de una solución. Al igual se toman en cuenta aspectos como la

afinidad y la hidrofobicidad/hidrofilicidad, que permiten o rechazan el paso de moléculas según su afinidad por materiales hidrófobos o hidrofílicos [21,22].

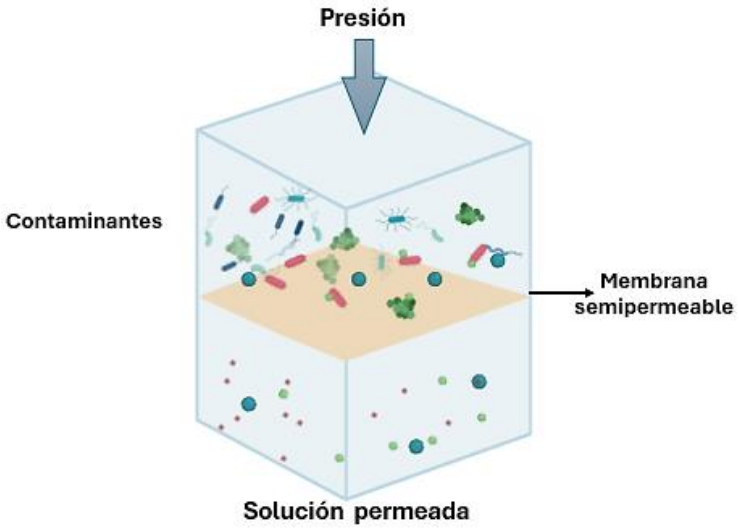

Figura 2. Funcionamiento de membrana impulsada por presión.

En muchos casos, las membranas combinan ambos mecanismos de separación, utilizando tanto las interacciones químicas como el tamaño de poro para lograr una separación más selectiva y eficiente de diferentes moléculas y sustancias. La elección del tipo de membrana depende de la aplicación específica y de las características de las sustancias que se desea separar o retener.

1.3.2 Clasificación de membranas

Las aplicaciones industriales de las membranas son sumamente diversas, se dividen en seis grupos principales, ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración, separación de gases, per-vaporación y electrodiálisis. Las aplicaciones médicas se dividen en tres más: riñones artificiales, oxigenaciones de sangre y productos farmacéuticos de liberación controlada. Las membranas pueden clasificarse según su porosidad en densas (no porosas) y microporosas, y de acuerdo con su origen en biológicas o sintéticas. Estas últimas, a su vez, pueden fabricarse a partir de materiales orgánicos, como los polímeros, o bien de materiales inorgánicos, como cerámicos, vítreos, metálicos o zeolitas, las más relevantes son las de materiales orgánicos [23].

De acuerdo con su estructura, se dividen en microestructura y macroestructura. La microestructura de una membrana se refiere a la estructura a nivel microscópico incluyendo la morfología, distribución y tamaño de los poros, así como la composición y la organización

molecular del material de la membrana. La macroestructura se refiere a la estructura y la geometría a nivel macroscópico de la membrana, incluyendo su forma, tamaño, y diseño del módulo de membrana. Respecto a su configuración, se clasifican en simétricas o isotrópicas y en asimétricas o anisotrópicas. La clasificación se resume en el siguiente esquema (Figura 3).

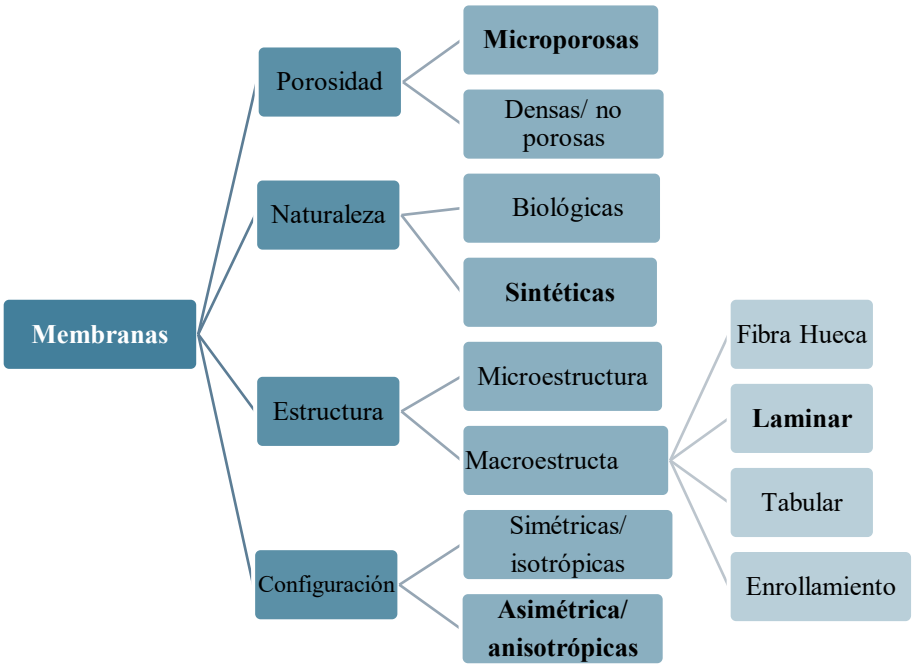

Figura 3. Esquema de clasificación de membranas

Las propiedades, rendimiento y aplicaciones de las membranas para purificación del agua dependen en gran medida de la estructura y materiales utilizados para las membranas. Las películas isotrópicas y anisotrópicas son dos tipos de membranas (Figura 4). Las películas isotrópicas tienen una sustancia y una estructura homogénea, pueden ser microporosas, lo que implica una alta capacidad de saturación, o no porosas, lo que implica que su utilidad es limitada debido a las bajas transiciones de penetración. Las membranas de microfiltración suelen utilizar láminas microporosas isotrópicas. La superficie de las membranas anisotrópicas, por el contrario, no es homogénea en su totalidad y está formada por varias capas con diferentes topologías y composiciones. En estas membranas, una capa más gruesa y permeable sostiene una capa delgada y selectiva (capa activa). Para membranas sintéticas de configuración isotrópicas, con una estructura químicamente homogénea, se utilizan para separar moléculas/partículas que difieren mucho en tamaño, por ejemplo, en procesos de microfiltración o ultrafiltración se determinan por la distribución del tamaño de los poros y los tamaños de las impurezas. Mientras

que las anisotrópicas de estructura química heterogénea generalmente consisten en una capa delgada sobre una capa porosa. La capa delgada determina la selectividad y el flujo de la membrana, mientras que la capa porosa proporciona soporte mecánico [24,25].

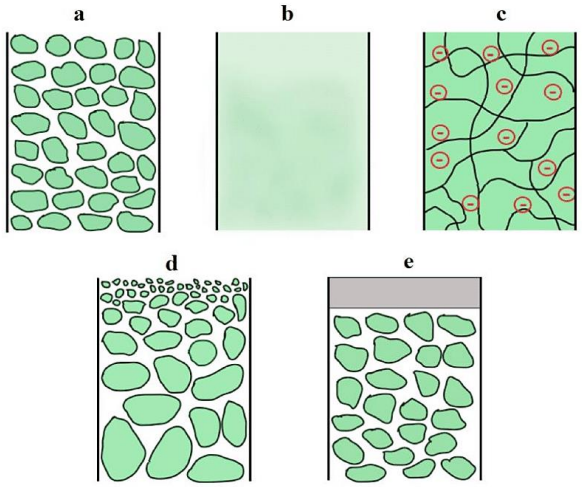

Figura 4. Tipos de estructuras de membranas
Membranas Isotrópicas (a,b,c) y Membranas Anisotrópicas (d,e). (a) microporosa; b) densa nanoporosa; c) cargada eléctricamente; d) estructura Loeb-Sourirajan e) compuestas de película delgada [24].

1.4 Proceso de separación de membranas

La filtración por membranas requiere una fuerza impulsora (presión, concentración o gradiente de potencial eléctrico) para separar los componentes deseados que están determinados por el tamaño de los poros de la membrana, los procesos basados en gradiente de presión son los que se clasifican como MF, UF, NF.

En las membranas porosas, la velocidad de transporte y la selectividad están influenciadas principalmente por el flujo viscoso y la exclusión por tamaño.

Cuando la solución de alimentación fluye a través de la membrana como se observa en la (Figura 5), los solutos que son retenidos o rechazados por la membrana tienden a acumularse cerca de su superficie, aumentando su concentración en esa región. A este fenómeno se le conoce como polarización por concentración (capa de gel) y se produce debido al aumento de la concentración de especies rechazadas (acumulación de solutos) en la superficie de la membrana en función del flujo, es uno de los principales factores que contribuyen al ensuciamiento de la membrana. Sin embargo, la polarización por concentración y el ensuciamiento son dos conceptos diferentes, es decir, como polarización por concentración se conoce a la acumulación de solutos retenidos, que

ocurre de manera reversible e inmediata y como fenómeno de ensuciamiento a la adsorción, el bloqueo de poros y la acumulación de solutos solidificados, un proceso a largo plazo y más o menos irreversible [26].

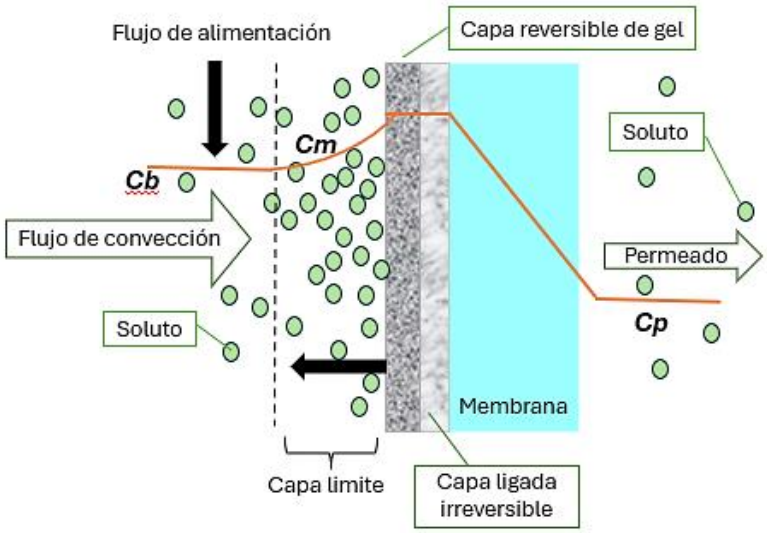

Figura 5. Diagrama de concentración de soluto en una membrana.

Cb: Representa la concentración del soluto en la solución, es decir es la concentración promedio del soluto en el alimentador. Cm: Representa la concentración máxima del soluto en la superficie de la membrana. Es decir, es la concentración más alta que se alcanza en la capa de concentración. Cp: Representa la concentración del soluto en el permeado, es decir, en el líquido que ha atravesado la membrana. Generalmente, Cp es menor que Cb debido a que la membrana retiene parte del soluto.

La polarización por concentración se considera reversible y puede controlarse en un módulo de membrana mediante ajustes de velocidad tiene cuatro efectos principales: (a) cambios en las propiedades fisicoquímicas del fluido dentro de la capa límite de la membrana (por ejemplo, viscosidad); (b) una mayor diferencia de presión osmótica a través de la membrana que compensa parcialmente la diferencia de presión aplicada; (c) cambios en las propiedades de la membrana debido a interacciones membrana-soluto (es decir, ensuciamiento); y (d) el potencial de gelificación a concentraciones superficiales suficientemente altas de ciertas macromoléculas [27]. El ensuciamiento por otro lado es más complicado porque considera efectos físicos, químicos y biológicos que conducen a una perdida irreversible de la permeabilidad de la

membrana. En la Tabla 2 se muestran las características que influyen en las propiedades de ensuciamiento de las membranas.

Tabla 2. Parámetros relacionados con el ensuciamiento de la membrana

Características del agua de alimentación	Características de la membrana	Características de operación
Materia orgánica natural	Estructura de la membrana	Presión de operación y flujo
Acción iónica	Hidrofobicidad de la superficie de la membrana	Condiciones hidrodinámicas
pH y temperatura	Morfología de la membrana	Tasa de recuperación del sistema

La repulsión o atracción electrostática (efecto Donnan) explica el equilibrio y las interacciones potenciales entre los objetos cargados y la superficie de las membranas cargadas, que tienen lugar de acuerdo con la valencia iónica y el tipo de carga [28].

El efecto electrostático puede cubrir la escasez de exclusión estérica para compensar el efecto sinérgico para la separación eficiente de colorantes y sales. Las membranas cargadas tienden a exhibir una mejor permeabilidad y resistencia a las incrustaciones. La carga de la membrana se origina a partir de la disociación de grupos ionizables; además, existe una relación entre la carga de la superficie de la membrana (Cm) y la concentración de la solución de alimentación (*Cf*) conforme a la isoterma de Freundlich: $ln\ CM = a + b\ ln\ Cf$. Lo cual se debe a la adsorción de aniones de la solución sobre la superficie de la membrana [29].

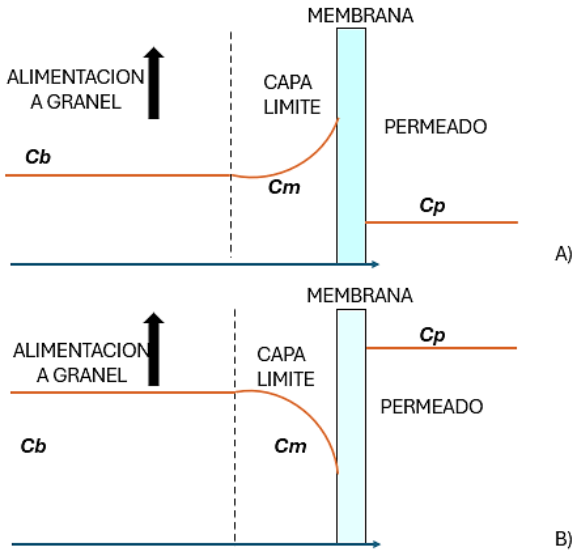

Figura 6. Función de una membrana a diferentes concentraciones

En la Figura 6 (A) podemos observar que, a una menor fuerza de alimentación, ocurre un aumento en el flujo de la capa límite, por lo tanto, se obtiene una baja permeabilidad.

Por el contrario, una mayor fuerza de alimentación incrementa la velocidad del flujo sobre la superficie de la membrana (Figura 6B), lo que reduce el espesor de la capa límite al arrastrar los solutos acumulados. Esto facilita su transporte a través de la membrana y, en consecuencia, se obtiene una mayor permeabilidad.

1.4.1 Ensuciamiento de membrana

Con base en la terminología introducida por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), el ensuciamiento o fouling (en su terminología en inglés) es: “el proceso resultante de la pérdida del rendimiento de una membrana debido al depósito de sustancias disueltas sobre su superficie externa y/o en sus poros”.

Básicamente es la acumulación de partículas, macromoléculas, biomoléculas, sales y coloides en la superficie o dentro de la estructura de los poros. Estas incrustaciones son influenciadas por factores como la presión transmembrana, la velocidad del flujo cruzado, la temperatura, así como las características de alimentación (tamaño y forma de incrustación), al igual que su concentración, el pH de la alimentación y las propiedades de la membrana como rugosidad, hidrofobicidad/hidrofilicidad, tamaño y tipo de poro [30].

Los principales síntomas que se observan en el estudio del ensuciamiento son:

1. Disminución del flujo de permeado.
2. Incremento en la presión de alimentación requerida para mantener el flujo de permeado deseado.
3. Aumento del diferencial de presión, por etapas y general.
4. Cambios en el rechazo de sales.

Este ensuciamiento en la membrana puede suceder en dos etapas: por ensuciamiento externo y/o ensuciamiento interno. El ensuciamiento interno es causado por la adsorción o el depósito de pequeñas partículas y macromoléculas dentro de la estructura interna de los poros. El primero corresponde al modelo de ensuciamiento estándar y, el segundo, al modelo de bloqueo de poros, que se puede dividir en el modelo de bloqueo completo de poros y en el modelo de bloqueo intermedio de poros. Además, el ensuciamiento externo viene definido por el modelo de formación de torta [31].

a) Bloqueo completo de poros.
b) Bloqueo estándar de poros.
c) Bloqueo intermedio de poro.
d) Formación de torta.

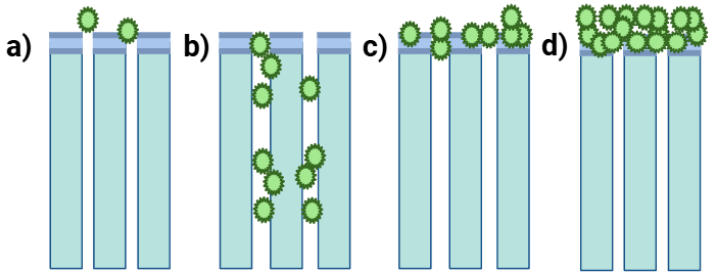

Figura 7. Mecanismos de ensuciamiento
a) bloque completo, b) bloque estándar, c) bloque intermedio, d) formación de torta.

Debido a que el ensuciamiento de las membranas se ve notablemente afectado por las características de la membrana, como en la disminución del flujo de permeado, el aumento de la presión de operación, la reducción de la selectividad de la membrana y la necesidad de limpiezas más frecuentes o incluso el reemplazo constante de las membranas debido a que se generan importantes limitaciones en la operación y mantenimiento del sistema de filtración. Todo esto se traduce en mayores costos operativos y de mantenimiento. Por lo tanto, el diseño de membranas novedosas para mitigar las incrustaciones, otorgando propiedades antiensuciamiento (anti-fouling) es de suma importancia en la actualidad.

1.5 Fabricación de membranas

Considerando la gran diversidad de membranas adecuadas para aplicaciones técnicas, y sus clasificaciones será útil mencionar cuatro puntos a tomar en cuenta para su preparación [32].

- Materiales de la membrana. Polímeros orgánicos, materiales inorgánicos (óxidos, cerámicas, metales) y matriz mixta o materiales compuestos.
- Sección transversal de la membrana. Isotrópico (simétrico), integralmente anisotrópico (asimétrico), bi o multicapa, de capa fina o compuesto de matriz mixta.
- Método de preparación. Separación de fases (inversión de fases) de polímeros, proceso sol-gel, reacción de interfaz, estiramiento, extrusión, grabado de huellas, microfabricación.
- Forma de membrana. Plana, fibra hueca, cápsula hueca.

Se han desarrollado varias técnicas para fabricar membranas de purificación de agua. Las membranas isotrópicas y/o anisotrópicas utilizadas en aplicaciones de filtración de agua a menudo se preparan mediante técnicas de separación de fases (es decir, inversión de fases).
Entre las membranas anisotrópicas encontramos tres tipos distintos de fabricación, los cuales se menciona enseguida [33].

1. Las membranas de fase (inversión de fase), implica la precipitación por absorción de agua de la fase de vapor y precipitación por enfriamiento.
2. Membranas compuestas interfaciales, este tipo de membrana se fabrica polimerizando una capa extremadamente delgada de polímero en la superficie de un soporte microporoso.
3. Membranas compuestas recubiertas de solución, se necesitan una o más membranas delgadas, se recubren con solución densas capas de polímero sobre la superficie de un soporte microporoso.

1.5.1 Inversión de fase

La inversión de fase es un proceso de estratificación que convierte una solución homogénea en un estado sólido de manera controlada. La transformación se puede lograr mediante precipitación por inmersión, separación de fases inducida térmicamente, separación de fases inducida por vapor y separación de fases inducida por evaporación. Entre estas técnicas, la precipitación por inmersión y la separación de fases inducida térmicamente son los métodos más comunes para la fabricación de membranas de nanofiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa [34].
La principal técnica de inversión de fase, es decir, conocida como Separación de Fase Inducida por No-Solvente o NIPS por sus siglas en inglés (Non-solvent Induced Phase Separation), implica la inmersión de una película, hecha de la solución polimérica, en un baño de coagulación (normalmente un baño de agua), provocando así la separación de fases. Por último, la fase pobre en polímeros forma los poros, mientras que la fase rica en polímeros construye la matriz sólida de la membrana. Una variedad de factores, incluidas las características intrínsecas de los polímeros, los disolventes, la concentración del polímero y las técnicas de fabricación, pueden conducir a múltiples variedades de morfología final de la membrana [35].

1.6 Antiensuciamiento

La modificación de membranas para tratamiento de filtración de agua se ha convertido en una de las áreas más cruciales para mejorar la eficiencia, prolongar la vida útil de las membranas y reducir los costos operativos asociados al mantenimiento y reemplazo frecuente de los sistemas de filtración. Como se mencionó anteriormente en la introducción y referencia (5) los materiales como la polisulfona (PSF) recurrentemente tiende al ensuciamiento (fouling) de la superficie de la membrana debido a que es un material altamente hidrofóbico. Sin embargo, actualmente existen estrategias que ayudan a disminuir este problema. Esta estrategia llamada antiensuciamiento o “antifouling” en Inglés, se enfoca en prevenir o minimizar la adhesión y acumulación de los compuestos ensuciantes sobre la superficie de la membrana. Algunas de las principales alternativas antiensuciamiento incluyen: 1) recubrir la superficie con una película delgada, o 2) injertar cadenas poliméricas de ciertas características en la superficie como se muestra en la (Figura 8), 3) el diseño de membranas asimétricas o compuestas, pretratamiento del fluido de alimentación, y 4) la optimización de las condiciones de operación y técnicas de limpieza periódica de las membranas [36].

El desarrollo de estrategias antiensuciamiento es fundamental para mejorar el rendimiento, la eficiencia y la vida útil de las membranas en los procesos de purificación de agua. Existen materiales que mejoran las propiedades de antiensuciamiento, estos materiales se dividen en tres categorías amplias, materiales hidrófilos, hidrófobos y anfifílicos.

Los materiales de recubrimiento o injerto no tienen afinidad hacia los agentes ensuciantes (por ejemplo, proteínas, emulsiones y compuestos orgánicos), evitando así cualquier interacción favorable entre los contaminantes y las membranas. El revestimiento de la superficie con una capa densa no porosa también bloquearía el paso de los ensuciantes a través de la capa superficial, evitando así el ensuciamiento interno. Además de la química de la superficie de la membrana, la rugosidad de la superficie y las cargas también afectan a la propiedad de antiensuciamiento. Por ejemplo, las membranas con una superficie rugosa son más susceptibles al ensuciamiento porque los contaminantes pueden depositarse en los valles de la superficie de la membrana, impidiendo su eliminación por la fuerza hidrodinámica [37].

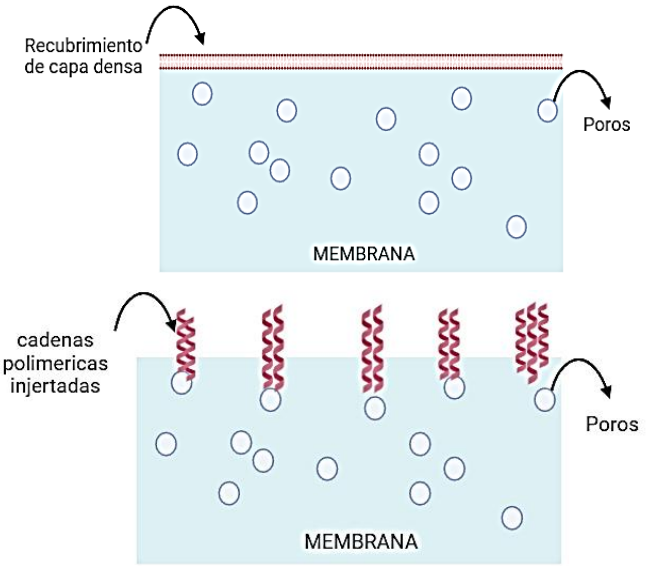

Figura 8. Modificación de la superficie de la membrana

Mejorar la humectabilidad de la superficie es un factor clave para disminuir el ensuciamiento en las membranas, debido a que se desarrolla una capa hidratada en la superficie de la membrana polimérica, minimizando la adhesión de partículas hidrofóbicas. Además, en una capa superficial hidratada, los contaminantes acumulados en la superficie son fáciles de eliminar, mejorando significativamente la propiedad antiincrustante de la membrana.

Para incrementar la hidrofilicidad de la superficie de la membrana polimérica, varias técnicas han sido estudiadas, incluyendo el injerto de cadenas poliméricas en la superficie, que, ya comentado

anteriormente, la mezcla de polímeros, la introducción de nanopartículas hidrofílicas y la introducción de grupos sulfónicos ácidos en la cadena polimérica [38].

1.7 Sulfonación

La sulfonación es una reacción de sustitución en la que los grupos —SO_3H se unen a un compuesto orgánico mediante un enlace químico utilizando H_2SO_4, SO_3 y sus complejos como agentes sulfonantes. Las propiedades de antiensuciamiento de las membranas mejoran a través del proceso de sulfonación de un material, ya que este proceso conduce a la introducción de grupos sulfónicos en el polímero, los cuales donarán cargas negativas e hidrofilicidad a la superficie, reduciendo la adhesión de proteínas, como, por ejemplo, la albúmina de suero bovino [39]. Por lo que se busca optimizar la propiedad de antiensuciamiento de membranas para procesos de ultrafiltración, variando el grado de sulfonación entre estos los límites 5 y 40% o incluso menores al 5%. La modificación de sulfonación de un material afecta la acumulación de la proteína debido a sus propiedades antiadherentes, dificultando que se adhieran a la superficie de la membrana. Una superficie más hidrofílica tiende a atraer y retener una capa de agua, creando una barrera hidratada que dificulta la adsorción directa de proteínas. Aunado a ello, con la sulfonación se obtiene una retención electrostática (reduce la tendencia de las proteínas a adsorberse en la superficie), debido a que los grupos sulfónicos son aniónicos (cargados negativamente). Muchas proteínas, incluida la albumina de suero bovino (BSA por sus siglas en Inglés), tienen regiones de carga superficial que pueden ser positivas o negativas [40]. Una comparación entre una membrana elaborada con material sulfonado y otro que no lo está se observa en la (Figura 9). La presión transmembrana (ΔP) es necesaria para mantener un flujo de permeado constante. Un aumento excesivo de la presión transmembrana puede causar efectos negativos, como una mayor compactación de la membrana, una mayor polarización por concentración y un aumento del ensuciamiento (fouling).

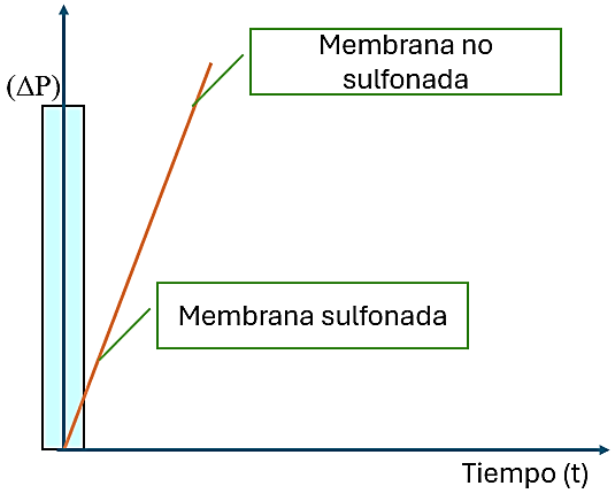

Figura 9. Comparación entre membrana sulfonada y sin sulfonar.

Inicialmente, ambas membranas (sulfonada y no sulfonada) comenzarían con una presión transmembrana baja y similar (*ΔP* inicial) para un flujo de permeado determinado. A medida que transcurre el tiempo de operación, el ensuciamiento comienza a acumularse en las membranas, lo que se refleja en un aumento gradual de la presión transmembrana necesaria para mantener el mismo flujo de permeado.

Sin embargo, debido a las propiedades antiensuciamiento mejoradas de la membrana sulfonada, la pendiente de aumento de la presión transmembrana sería menor en comparación con la membrana no sulfonada. Esto se debe a que la sulfonación confiere características como mayor hidrofilicidad, carga superficial negativa y resistencia a la adhesión de partículas, lo que reduce el ensuciamiento.

1.8 Materiales propuestos

Las membranas cerámicas en comparación con las membranas poliméricas se afirma que cuentan con: (1) una distribución de tamaño de poro relativamente estrecha y mayor porosidad, lo que resulta en mejores características de separación y un mayor flujo, (2) una mayor estabilidad mecánica (permitiendo una mayor presión), (3) una mayor estabilidad química que resulta en una vida útil más larga de la membrana, y (4) una mayor hidrofilicidad que resulta en altos flujos a bajas presiones [41].

Por otro lado, las membranas poliméricas son las más utilizadas en la industria para su uso en filtración, ya que ofrecen excelentes propiedades fisicoquímicas, con buena estabilidad química

y mecánica. Aunado a ello, presentan varias ventajas en comparación con las membranas cerámicas, como son: (1) costo de fabricación más bajo, los polímeros son materiales más económicos y los procesos de fabricación, como la extrusión o la separación de fases, son menos costosos que los métodos utilizados para producir membranas cerámicas; (2) mayor versatilidad y procesabilidad, pueden ser fácilmente moldeados o extruidos, como membranas planas, fibras huecas o arrolladas en espiral; (3) las membranas poliméricas tienen una mayor permeabilidad al agua; (4) facilidad de modificación, mediante técnicas químicas o físicas para mejorar sus propiedades, como la hidrofilicidad, la selectividad o la resistencia al ensuciamiento [42].

Existen polímeros que son comúnmente utilizados en las membranas poliméricas, como la polisulfona (PS), poliacrilonitrilo (PAN), polifluoruro de vinilideno (PVDF), poliéster cetona (PEC), poliimida (PI), y polifenilsulfona (PFS). La mayoría de estos polímeros poseen buenas propiedades térmicas, resistencia química y mecánica, además de una buena estabilidad hidrolítica. Sin embargo, cuando se emplean para tratamiento de agua, por su carácter hidrofóbico, se promueve el ensuciamiento [43].

Para las membranas utilizadas en proceso de filtración se utilizan a) membranas convencionales y b) membranas comerciales de película delgada compuesta (TFC). En este último, una capa activa de poliamida (PA) (<200 nm), obtenidas por polimerización interfacial, se deposita sobre una capa porosa de polietersulfona (PES) o polisulfona (PSU) (50 micras).

Kondo y Sato utilizaron una membrana de poliéter amida en bloque (PEBA), que es selectiva para hidrocarburos aromáticos, para eliminar el fenol en aguas residuales industriales [44]. Desde 1955 Reid y colaboradores prepararon membranas de acetato de celulosa (CA), usando acetona como disolvente. Posteriormente, se desarrolló la primera membrana de ósmosis inversa eficiente a partir de diacetato de celulosa (CDA), la cual presentó un flujo mucho mayor en comparación con las membranas CA, pero que también era propensa a ataques biológicos. La invención de las membranas CDA aceleró el desarrollo de membranas de triacetato de celulosa (CTA) [45].

En comparación con las membranas de CA, que sólo pueden fabricarse a partir de polímeros lineales y solubles, las membranas compuestas de película delgada (CPD) tienen características más deseables. Se pueden utilizar polímeros lineales y entrecruzados, así como sintetizar o modificar el soporte poroso y la capa selectiva para optimizar la estabilidad térmica y química, la permeabilidad, y el rechazo de sales [46].

La tecnología de membranas ha demostrado tener un papel prometedor en la lucha contra la escasez de agua, un desafío que se enfrenta a nivel mundial. Sin embargo, la eliminación de los módulos de membrana al final de su vida útil es una problemática, ya que, debido al uso de polímeros no degradables y productos químicos potencialmente dañinos en la fabricación de

membranas y módulos, y a su manera de eliminación que incluyen la práctica de incineración y los vertederos como su destino final, están lejos de ser escenarios amigables con el medio ambiente. Asimismo, el uso de desechos reciclados como poliestireno, tereftalato de polietileno, poli(cloruro de vinilo), queratina y celulosa y sus derivados para la fabricación de las membranas puede mejorar significativamente la sostenibilidad ambiental [47].

1.8.1 Poliestireno

El poliestireno es un termoplástico transparente, rígido y quebradizo que se fabrica en cuatro formas comerciales posibles: poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno expandido (PSE), poliestireno de alto impacto (HIPS) y poliestireno sindiotáctico de grado relativamente menor (SPS) [48]. El PSE también conocido como poliestireno expandido está compuesto de un 2 % de polímero y un 98 % de aire, y se utiliza principalmente en la producción de utensilios desechables, aislamiento de edificios, fabricación de recipientes para el envasado de alimentos, embalaje de artículos delicados, etc. El PSE está catalogado como un polímero tipo 6 según la sociedad de la industria del plástico (SPI). Las investigaciones indican que el PSE puede tardar hasta 500 años en degradarse de forma natural, principalmente debido a su estabilidad química y resistencia a la degradación ambiental [49]. Por lo que se considera un material químicamente inerte, no biodegradable, que no contiene clorofluorocarbonos (CFC), pero es un problema ambiental si no se recicla, ya que se considera un material prácticamente eterno.

El uso excesivo del poliestireno se ha convertido en un problema, debido a su baja reciclabilidad. En 2016, se informó de una producción anual de aproximadamente 14,7 y 6,6 millones de toneladas métricas (MMT) de poliestireno y poliestireno expandido, respectivamente [50]. El consumo de poliestireno está aumentando, aunque su ciclo de vida es relativamente corto, lo que lleva a una enorme cantidad de residuos eliminados anualmente, de los cuales el 79 % del plástico eliminado se deposita en vertederos, el 12 % en incineración y el 9 % en reciclaje. Su eliminación por incineración es costosa, produce sustancias químicas tóxicas como hidrocarburos poliaromáticos (HAP) y gases de efecto invernadero que tienen un impacto nocivo en el medio ambiente y en los seres humanos, mientras que la eliminación en vertederos está limitada por el espacio y puede resultar en la lixiviación de toxinas en el suelo y potencialmente contaminar las aguas superficiales y subterráneas [51]. Sin embargo, tiene la característica de ser un aislante térmico e impide el crecimiento de microorganismos en su superficie, y presenta la capacidad de formación de membranas, por lo que podría ser empleado en la fabricación de membranas de UF y como materiales de intercambio iónico, esto no sólo ayuda a prevenir la contaminación

ambiental, sino que también disminuye la capacidad de explotar los recursos naturales [52]. Muchos intentos se han basado en el reciclaje químico del poliestireno mediante la conversión de los residuos en los correspondientes monómeros o hidrocarburos químicos. Sin embargo, el proceso no es eficiente debido a que el costo de los hidrocarburos y monómeros es bajo en comparación con el que se obtiene mediante el reciclaje.

1.8.2 Residuos de poliestireno y sus aplicaciones

Los residuos de poliestireno (PS) representan una fuente prometedora de materia prima para el desarrollo de compuestos termoplásticos, especialmente debido a su gran volumen y el bajo costo de este material que prácticamente sería un desecho. Recientemente se ha desarrollado una nueva técnica de reciclaje de poliestireno, que parece ser más eficiente, el objetivo es convertir residuos de polímeros en materiales funcionales con una nueva aplicación y valor agregado. Un estudio realizado en 2019 demostró que es posible reciclar residuos de PSE para la fabricación de resinas. Los autores reportaron que incorporar un 30 % de esta resina reciclada con 70% de resina virgen permite obtener contenedores reciclados con buen desempeño en pruebas de laboratorio y en operación [53].

Otro estudio demostró el potencial del poliestireno reciclado (WPS) como precursor para la síntesis de polímeros microporosos, conjugados y/o funcionalizados para obtener una resina con grupos sulfónicos con capacidad de eliminación de colorantes. Los autores reportan que el WPS virgen no es adecuado para adsorber sustancias de soluciones acuosas debido a que su superficie es hidrofóbica y carece de grupos funcionales y porosidad. Por lo tanto, se propuso preparar un polímero microporoso conjugado sulfonado y con alto grado de entrecruzamiento. Estos materiales mostraron una distribución de poros entre meso y microporos. Las capacidades máximas de adsorción fueron de 500 mg/g y 357 mg/g de remoción Rojo Congo (CR) [54].

El poliestireno sulfonado es un material alternativo para la producción de resinas de intercambio iónico con potencial para reducir costos. La sulfonación de residuos de poliestireno se destaca como método para aumentar su capacidad de intercambio iónico, así como para disminuir los costos de producción. Se considera una ruta para obtener resinas catiónicas y membranas para celdas de combustible mediante sulfonación, utilizando diversos agentes sulfonantes, como el anhídrido del ácido sulfónico, el ácido sulfúrico fumante, el ácido clorosulfónico y el ácido sulfúrico concentrado [55]. Además, la sulfonación mejora la capacidad del poliestireno para eliminar metales pesados de soluciones acuosas, ya que introduce grupos funcionales que aumentan la polaridad y la hidrofilicidad del polímero. En 1962, Turbak reportó la sulfonación de poliestireno

virgen utilizando como agente sulfonante fosfato de trietilo y trióxido de azufre en dicloroetano como disolvente [56]. Por otro lado, Andrade et al [57] utilizaron una mezcla de sulfato de acetilo, anhídrido acético y ácido sulfúrico en dicloroetano para sulfonar residuos de poliestireno a diferentes grados de sulfonación. Los residuos de poliestireno sulfonado demostraron una buena capacidad de adsorción para la eliminación de iones metálicos como Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} en aguas contaminadas.

Otro estudio reportó la fabricación de membrana por electrohilado a partir de residuos de PSE modificado químicamente con la incorporaron grupos azobenceno sensibles a la radiación UV. La membrana mostró una hidrofobicidad y lipofilicidad excepcionales, lo que permitió una notable capacidad de separación para diversas mezclas de aceite-agua y emulsiones de agua en aceite impulsadas únicamente por la gravedad, logrando altas eficiencias de separación (~99,79 %) [58].

En otro estudio, se sintetizaron membranas a partir de residuos de PSE y poli(vinil pirrolidona) (PVP) mediante electrohilado para microfiltración de agua. Estas membranas presentaron una morfología uniforme, donde la concentración PSE/PVP influyó en la viscosidad, conductividad tensión superficial, e hidrofilicidad de las membranas. Los resultados también mostraron un alto índice de rechazo de contaminantes del 99.99% para todas las concentraciones EPS/PVP evaluadas, resaltando el potencial del uso de residuos de PSE para la fabricación de membranas como una alternativa sostenible para la filtración de agua [59]. Finalmente, otra investigación se enfocó en las características de membranas preparadas a partir de residuos de poliestireno utilizando un proceso de inversión de fase inducida por vapor y líquido, en donde evaluaron el rendimiento y la estructura de estas membranas para aplicaciones potenciales en filtración. Las membranas exhibieron capacidades efectivas de separación, que podrían ser beneficiosas para aplicaciones de ultrafiltración [60].

En dichas investigaciones se puede observar el notable potencial del poliestireno, incluyendo sus residuos, como material de partida versátil para diversas aplicaciones en el tratamiento de agua.

CAPITULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Materiales

El poliestireno expandido (PSE) se obtuvo de residuos de material de embalaje. Los siguientes reactivos y disolventes fueron usados como se recibieron: bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), goma xantana, colorante negro 5, acetato de etilo (AcEt), clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS, 99%) como agente sulfona
nte (AS), etanol (EtOH, 96%), 1,2-dicloroetano (DCA %), *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) y dimetil isosorbida (DMI), ácido acético (AC 99%), 1-propanol (99.5%) y 2-propanol (99.5%).

2.1 Sulfonación del Poliestireno (PSE)

Previo a la sulfonación, se disolvieron 10 g de PSE en 100 mL de acetato de etilo hasta su completa disolución, eliminado el aire del polímero para la reducción de volumen Posteriormente, se precipitó en 500 mL de alcohol etílico y se filtró, recuperando el material en forma de fibras. El producto obtenido se secó en una estufa a vacío a 60°C por 24 h.

La sulfonación se llevó a dos diferentes grados de sulfonación: 3 y 5 %. Para la sulfonación al 5%, se colocaron 10 g de PSE y 80 mL de dicloroetano en un matraz de tres bocas de 250 mL, equipado con una entrada y salida de nitrógeno bajo agitación mecánica, a temperatura ambiente, por 24 h. Previamente, se mezclaron 0.7 mL del agente sulfonante con 7 mL de dicloroetano y se vertieron en un embudo de adición colocándolo en una de las bocas del matraz (bajo atmosfera de N_2) por 1 h de goteo constante, al terminar el goteo se dejó reaccionar la solución por 6 h. La mezcla se precipitó en un vaso de precipitado con 300 mL de alcohol etílico. Este proceso formó fibras poliméricas, las cuales se recuperaron y secaron en una estufa por vacío a 60°C por 24 h. En la siguiente Tabla 3, se resumen las cantidades de reactivos y disolventes empleados en cada reacción sulfonación.

Tabla 3. Concentraciones para la sulfonación de PSE

Grado de sulfonación	Agente sulfonante (ml)	Disolvente (ml)
5%	0.7	7
3%	0.4	4

2.2 Grado de sulfonación

El grado de sulfonación para el PSE se determinó por titulación volumétrica usando una solución de NaOH 0.01 M. Para ello, 100 mg del PSE sulfonado, previamente secado, se disolvió en 10 ml de tolueno/metanol (90/10 %v/v) en agitación durante toda la prueba y se añadió de 3 a 5 gotas de fenolftaleína como indicador para medir la cantidad de H^+ liberado. El grado de sulfonación fue calculado con la ecuación (2).

(2)

$$SD = \frac{104\ C\ NaOH\ x\ V\ NaOH}{W - (81x\ C\ NaOH\ x\ V\ NaOH)}$$

Donde C (mol/L) y V (litros) son la concentración y el volumen de valoración de la solución de metanol e hidróxido sódico, respectivamente. W (g) es el peso de la muestra de poliestireno sulfonado, 104 y 81 corresponden a la masa molar de la unidad de estireno y de los grupos -SO_3H, respectivamente [61].

2.3 Elaboración de las membranas de PSE

Se elaboraron las membranas asimétricas de PSE por el método de inversión de fases, mediante el intercambio de no-disolvente/disolvente (NIPS). Se prepararon disoluciones poliméricas al 22% p/v utilizando dos diferentes disolventes: *N*-metil-pirrolidona (NMP) y dimetil isorbobida (DMI) de origen biológico. Todas las membranas se elaboraron a temperatura ambiente, °C y condiciones de humedad relativa de alrededor de 45 ± 10.

Membranas de poliestireno expandido y poliestireno sulfonado: Las membranas de PSE y PSE sulfonado al 3% (PSE-3) y 5% (PSE-5) se elaboraron disolviendo 1 g de polímero en 4.5 ml de NMP durante 4 h o en DMI por 12 h con agitación constante, evitando la formación de burbujas. La solución polimérica homogénea se vertió en una base de vidrio y se realizó el razado de la película usando una cuchilla previamente graduada a un espesor de 33 µm. Inmediatamente, se colocó en un baño de coagulación de 2-propanol/ácido acético hasta su formación (ver Figura 10). Una vez formadas, las membranas se colocaron en un baño de agua destilada hasta su uso y caracterización.

Figura 10. Elaboración de membrana.

2.4 Caracterización fisicoquímica

2.4.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar que se llevó a cabo la sulfonación de PSE, las membranas se analizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, usando un espectrofotómetro Nicolet 8700 FTIR en el rango 4000-650 cm^{-1} A 100 scan, 4cm-1 de resolución y usando un cristal de ZnSe, en modo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en Inglés).

2.4.2 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto dinámico se midió utilizando un goniómetro marca Ramé-Hart modelo 590 con DROPimage Advanced, que permite diseñar experimentos avanzados que pueden incluir el control del volumen de las gotas y la inclinación. El modelo 590 cuenta con nuestro banco óptico largo con platina de 3 ejes avanzada totalmente modular con ajuste vertical fino y grueso y cámara digital SuperSpeed de 520 cuadros por segundo de la serie U4 (Figura 11).
Para ello, se cortaron muestras de membranas densas de PSE, PSE-3 y PSE-5 de un área de 1×5 cm. Sobre cada muestra se depositaron 5 gotas (2 µL) en distintos lugares de la superficie de la membrana y se reportó el ángulo de contacto promedio de los valores obtenidos. Las mediciones de cada gota se realizaron en intervalos de 10 s.

Figura 11. Goniómetro 590.

2.4.3 Capacidad de absorción de agua (Q) y pérdida de masa (WL)

La capacidad de absorción de agua y la pérdida de masa de las membranas se determinaron por gravimetría. Para ello, piezas secas de membrana se sumergieron en agua destilada durante 7 días. Cada día se midió el peso húmedo de las muestras, retirando previamente el exceso de agua superficial con papel absorbente. Al finalizar los 7 días, las muestras se secaron a 60 °C por 24 h [62]. La capacidad de absorción (Q_1) y la pérdida de masa (WL) fueron calculadas mediante las ecuaciones (4)(5).

$$Q_1 = \frac{m - m_0}{m_0} x\ 100 \qquad (4)$$

$$WL = \frac{m_0 - m_s}{m_0}\ x\ 100 \qquad (5)$$

Donde:

m: Masa de la muestra hinchada

m_0: Masa inicial de la muestra

m_s: Masa de la muestra seca después del hinchamiento.

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología superficial y transversal de las membranas fue analizada en un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en Inglés, *scanning electron microscope*) en un equipo JEOL modelo JSM-630LV. Las muestras fueron fracturadas en nitrógeno líquido para obtener los cortes transversales, las cuales junto con las superficiales fueron colocados en los portamuestras de corte. Previo al análisis por SEM, las muestras fueron cubiertas con oro por vía pulverización catódica [63] .Se observó la formación de poro, así como la composición superficial, transversal, e inferior de las membranas.

2.4.5 Radio promedio de poro

El radio promedio de poro de las membranas se determinó con la ecuación (6). Guerout-Elford-Ferry elaboró dicha ecuación para la medición del radio medio de poro (rm), dependiendo del flujo de agua con caída de presión transmembrana fija (ΔP, Pa) y porosidad (ε, %), dónde μ es la viscosidad del líquido (Pa·s), l el espesor de la membrana (µm) y Q es el caudal de permeado ($m^3\ s^{-1}$).

$$\mathrm{rm} = \frac{(2.9 - 1.75\ \varepsilon)8\mu l Q}{\mathcal{E} A \Delta P} \qquad (6)$$

2.4.6 Porosidad de la membrana

La porosidad (%) de la membrana se calculó utilizando la ecuación (7), con base en el método de ponderación húmedo-seco [64]. Para ello, se sumergió la membrana (con un área de 14.6 cm^2) en agua durante 48 h y se determinó su peso. Posteriormente, se eliminó el exceso de agua de la superficie y la muestra fue secada en una estufa a 60 °C con vació durante 24 h para obtener su peso seco. Además, se determinó la densidad del polímero (ver Tabla 4) a través del principio de Arquímedes con una balanza hidrostática marca OHAUS modelo AX224/E acoplada a con un kit de densidad.

$$\%\ \mathrm{porosidad} = \frac{\frac{W_1 - W_2}{\rho w}}{\frac{(W_1 - W_2)}{\rho_w} + \frac{W_2}{\rho_p}}\ x\ 100 \qquad (7)$$

Donde W_1 es el peso de la membrana húmeda (g), W_2 es el peso de la membrana seca (g), ρw es la densidad del agua (g/cm^3), y ρp es la densidad del polímero (g/cm^3).

Tabla 4. Densidad del polímero

Membranas	Densidad (g/cm^3)
PSE	1.011
PSE-3	1.013
PSE-5	0.955

2.5 Desempeño de las membranas

2.5.1 Flujo de agua y eliminación de colorantes

Prueba de antiensuciamiento: Las pruebas de antiensuciamiento, flujo y eliminación de colorantes se realizaron en una celda de alta presión Sterlitech HP4750 con agitación (Ver Figura 12). El sistema de flujo se llevó a cabo a presión controlada con un medidor de presión de 0-1000 psi, marca Heise. Para el experimento de ensuciamiento de las membranas se utilizó una solución de 1000 ppm de goma xantana. Primero, se colocó en la celda una muestra de membrana con un diámetro de 5 cm, y se compacto con agua destilada por 1 h. Una vez compactada se midió la permeación de agua durante 2 h para determinar el flujo inicial (J_{w1}). Se retiró el agua y se colocaron 200 mL de la solución de goma xantana en un tiempo de 17 h, este flujo se reportó como (J_{w2}). Posteriormente, se enjuagó la membrana con agua bajo agitación, y finalmente se agregó agua y se midió el flujo final (J_{w3}) durante 2 h. Las pruebas de flujo y retención de colorantes para las membranas de PSE y PSE-3 y PSE-5 se realizaron a dos presiones diferentes, a 5 bar (70 ±5 Psi) y a 9 bar (140±10 Psi). Cada flujo (J_{wj}) se determinó usando la ecuación (8). Los parámetros utilizados para la prueba de flujo se observan en la Tabla 5.

$$\boldsymbol{J = \frac{V}{At}} \qquad \textit{(8)}$$

Donde **V** es el volumen de la membrana, **A** es el área efectiva de la membrana y **t** es el tiempo de permeación (h). En la Tabla 5 se resumen los parámetros mencionados.

Para evaluar el porcentaje de recuperación de flujo (%RF) se utilizó la siguiente ecuación (9)

$$(\%)\boldsymbol{RF} = \frac{\boldsymbol{Jw3}}{\boldsymbol{Jw1}} \text{ X } 100 \qquad \textbf{(9)}$$

Tabla 5. Parámetros utilizados para determinar flujo (J)

Diámetro de la membrana (cm)	Área de la membrana (cm^2)	Volumen (ml)	Concentración de proteínas (ppm)
5	19.6	5-15 ml	1000

Prueba de eliminación de colorantes: Para las pruebas de eliminación de colorantes, se utilizaron las membranas a un diámetro de 5 cm y se compactaron con flujo de agua por 1 h en la celda de presión Sterlitech HP4750 con agitación. Posteriormente se retiró el agua de la celda y se agregó la solución de colorante negro 5 a una concentración de 50 ppm. Para determinar la eliminación (%) de colorante, se cuantificó la absorbancia de la muestra inicial y del permeado en un espectroscopio UV-Vis (Biotek Cytation™ 3), a una longitud de onda de 595 nm.

Figura 12. Esquema de prueba de flujo anitensuciamiento

2.5.2 Pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas para las membranas de PSE, PSE-3 y PSE-5 se realizaron en una maquina universal Shimaszu modelo AGS-X según la norma ASTM D882-02. Se utilizó una celda de carga de 100 Newton y una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. Las pruebas se realizaron a tensión con muestras de membranas de 2 x 0.5 x .018 cm y se reporta el promedio de 5 repeticiones por muestra.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Sulfonación del material

La sulfonación directa es una reacción química que permite la introducción de grupos sulfónicos (-SO_3H) en el grupo fenilo colgante del poliestireno, lo que incrementa su polaridad e hidrofilicidad, y mejora su afinidad por especies polares o cargadas. La sulfonación del PS se lleva a cabo mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática, en el cual el agente sulfonante reacciona con el polímero bajo condiciones controladas. Los grados de sulfonación obtenidos experimentalmente mediante titulación ácido-base se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Grado de sulfonación de la membrana

Membrana	Gdo. Sulfonación (%)	Gdo. Sulfonación experimental (%)
PSE	0%	0%
PSE-3	3%	3.3%
PSE-5	5%	5.2%

El grado de sulfonación experimental (%) coincide con el grado de sulfonación teórico, lo que confirma que la sulfonación del poliestireno expandido fue exitosa. Se ha reportado que el agente sulfonante CISTMS presenta ventajas en comparación con otros ácidos, como H_2SO_4 y $ClSO_3H$. Por ejemplo, permite llevar a cabo condiciones de reacción más suaves y es selectivo al ataque electrófilico en la posición –*para* del anillo bencénico [65].

3.2 Análisis FTIR del PSE y PSE sulfonado

La Figura 13 muestra los espectros FTIR correspondientes al PSE, PSE-3 y PSE-5. Las bandas entre 2800 y 3100 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos C-H del anillo aromático que pende de la cadena principal del poliestireno. La vibración de tensión de los enlaces C=C correspondientes a el anillo aromático que aparece en la banda de 1500-1600 cm^{-1}, los cuales se mantienen prácticamente invariantes a los cambios estructurales asociados con la sulfonación. Con la sulfonación del poliestireno (PSE -3 y PSE-5), aparecen nuevas bandas en

el espectro FTIR a 1127 y 1181 cm^{-1}, atribuidas a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo sulfónico ($–SO_3H$), respectivamente, confirmando la sulfonación del PSE. Además, se observa un aumento en la intensidad de la banda a 840 cm^{-1}, asociada a las vibraciones fuera del plano de los enlaces C-H del anillo bencénico, lo que sugiere una sulfonación preferencial en la posición *–para* del grupo fenilo [66][67].

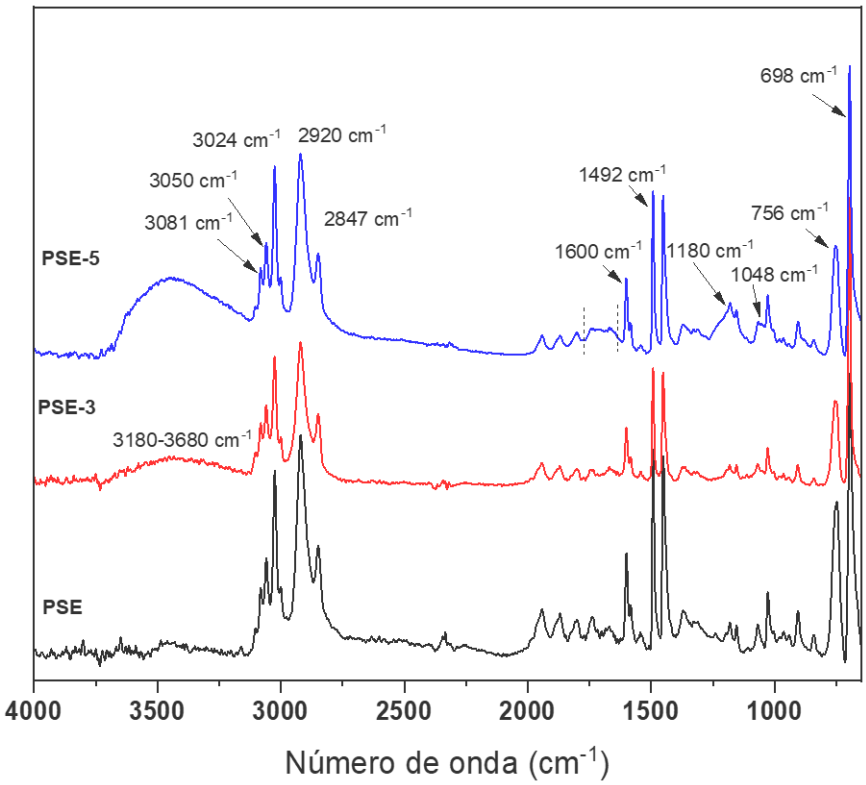

Figura 13. Espectro de FTIR de PSE, PSE-3 y PSE-5

3.3 Optimización del método de elaboración de membrana

El agua es uno de los baños de coagulación más utilizados en la elaboración de membranas por inversión de fase. Sin embargo, se ha reportado que tienden a la formación de macro huecos no deseables en las membranas [68]. Por lo tanto, se probaron diferentes baños de coagulación, tales como 2-propanol, etanol, 1-propanol y sus mezclas. La formación de las membranas de PSE en agua fue un proceso rápido y poco controlado, sin embargo, las membranas de PSE sulfonado no se formaron. Un efecto similar ocurrió con el 2-propanol, en este caso las membranas sí se formaron, pero se observó una ligera solubilidad del polímero en el baño de coagulación durante el proceso de formación de las membranas. Por lo tanto, se decidió elaborar las membranas utilizando distintas mezclas de alcoholes a diferentes concentraciones, como lo

son: 1-propanol/2-propanol (50/50 %v/v), 2-propanol/ácido acético (80/20 %v/v), y 2-propanol/vinagre (80/20 %v/v) con 0.25 % de $NaHCO_3$ como baños de coagulación. La Tabla 7 resume los diferentes baños de coagulación empleados y los tiempos de formación de las membranas disueltas en NMP.

Tabla 7. Baños de coagulación en solvente NMP

Membranas	Baño de coagulación	Tiempo de formación (min)
PSE, PSE-3, PSE-5	(50/50) 1-propanol / 2-propanol-$NaHCO_3$	10-15
PSE, PSE-3, PSE-5	(80/20) 2-propanol/vinagre blanco $NaHCO_3$	40-60
PSE, PSE-3, PSE-5	(80/20) 2-propanol/ácido acético-$NaHCO_3$	20-30
PSE, PSE-3, PSE-5	(80/20) 2-propanol/ácido acético	10-15

3.3.1. Efecto del baño de coagulación en la morfología de las membranas de PSE disueltas en NMP

Las membranas sulfonadas PSE-3 y PSE-5 disueltas en NMP en el baño (50/50) 1-propanol /2-propanol- $NaHCO_3$ lograron hacer inversión de fase (ver figura 14). Sin embargo, se observó una ligera solubilidad del polímero en el baño de coagulación durante el proceso de formación de la membrana PSE-3 durante su proceso de formación en el baño de coagulación (ver Figura 15-A). Se ha reportado que la adición de sales al baño de coagulación puede tener un efecto significativo en la morfología de las membranas porosas. Cuando se introduce una sal como el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) en una solución, sus iones (Na^+, HCO_3^-) interactúan con las moléculas de agua a través de fuerzas ión-dipolo, influyendo en el proceso de la inversión de fase y la formación y distribución de poros más pequeños a través de un mecanismo de modificación de la cinética de intercambio entre el solvente y el no solvente, en el que los iones del bicarbonato interactúan con las moléculas de agua, reduciendo su disponibilidad libre y alterando la tasa de difusión, lo cual favorece la formación de poros más pequeños durante la inversión de fase. [69].

A) **B)**

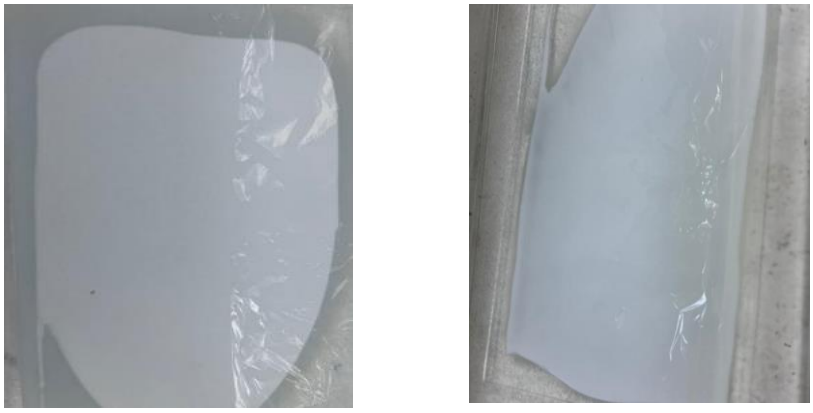

Figura 14. Membranas PSE-3 (A) y PSE-5(B) en el baño (50/50) 1-propanol / 2-propanol- $NaHCO_3$

Al analizar las micrografías obtenidas (ver Figura 15), se observó que la superficie de la membrana de PSE (Figura 15-A) presentaba una morfología heterogénea, caracterizada por la presencia de pequeñas partículas o gránulos dispersos. Esta característica podría atribuirse a una disolución incompleta del polímero durante el proceso de formación de la membrana. Por el contrario, las membranas de material sulfonado PSE-3 (Figura 15-C) y PSE-5 (Figura 15-E) exhibieron una superficie densa y homogénea.

En cuanto a la estructura transversal, la membrana PSE (Fig. 15-B) exhibió una estructura tipo esponja con la presencia de macroporos de distribución irregular, lo que indica una formación rápida y menos controlada durante el proceso de coagulación. En las membranas PSE-3 (Fig. 15-D) y PSE-5 (Fig. 15-F) se observa una estructura tipo esponja, con una disminución en el tamaño de los poros, así como una distribución más uniforme. En ambas membranas sulfonadas no se observa la presencia de macroporos, debido a una formación más lenta y controlada en el baño de coagulación.

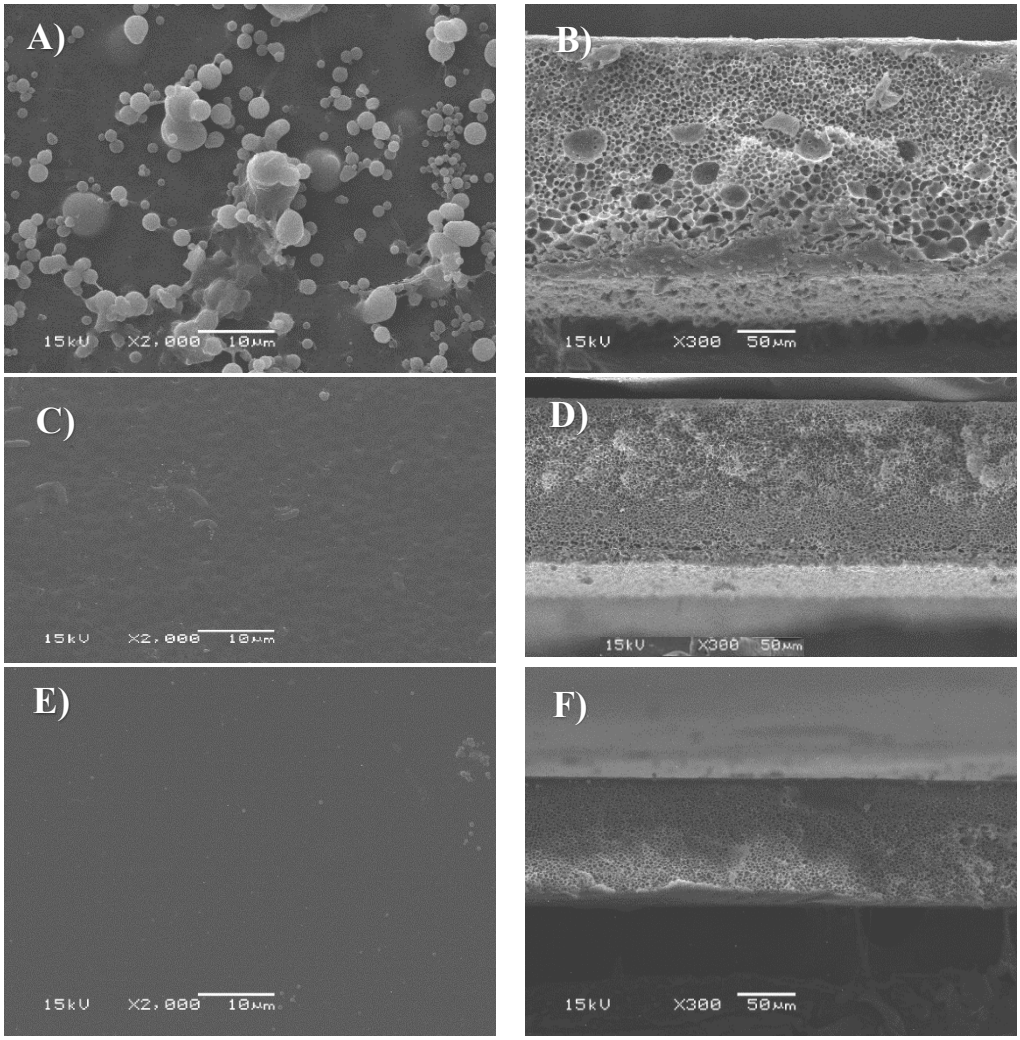

Figura 15. Micrografías de membranas PSE, (A) vista superficial y (B) sección transversal. PSE-3 (C) vista superficial , (D) sección transversal y PSE-5 (E) vista superficial, (F) sección transversal.

Estas membranas presentaron estructuras muy cerradas, lo que requirió la aplicación de presiones elevadas (~30 bar) para evaluar su permeabilidad. Los flujos de agua iniciales registrados fueron bajos (8.02–12.81 L/m²·h). En el caso del PSE sin sulfonar, se observó un aumento anómalo en el flujo final, alcanzando los 142.35 L/m²·h, lo cual podría atribuirse a la formación de fracturas en la membrana como consecuencia de la presión aplicada y la presencia de macroporos. Debido al bajo desempeño observado y al comportamiento de la membrana durante su formación, dicho baño de coagulación fue descartado.

En su lugar, se optó por emplear un baño de coagulación compuesto por una mezcla 80/20 (%v/v) de 2-propanol y vinagre blanco comercial con 0.25 % de $NaHCO_3$, ya ha sido reportado para la elaboración de membranas asimétricas de polisulfona sulfonada y poliestireno de alto impacto (HIPS) sulfonado. Se reporta que la adición de vinagre interacciona con los enlaces de hidrógeno

entre los grupos sulfónicos y las moléculas de agua, lo que ralentiza los procesos de coagulación durante la formación de la membrana [70]. Sin embargo, en este caso las membranas presentaron una superficie rugosa y presencia de numerosos huecos (ver Figura 16) y un tiempo de formación significativamente más prolongado.

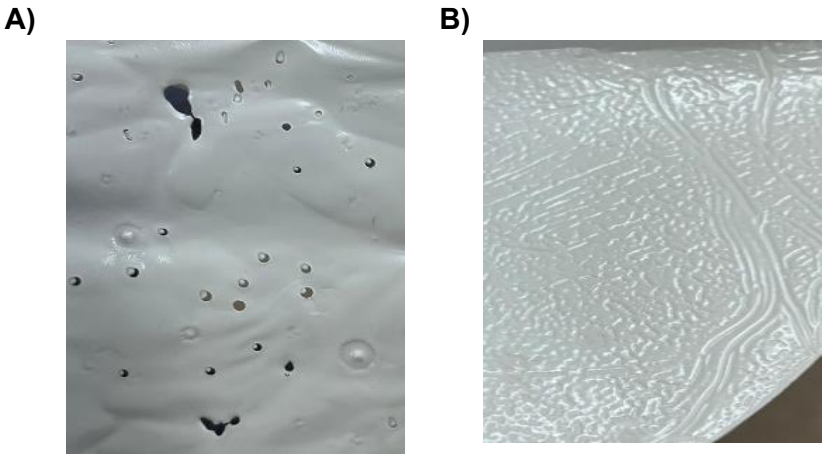

Figura 16. Membranas PSE-3 (A) y PSE-5(B) en el baño (80/20) 2-propanol/vinagre- $NaHCO_3$

Se procedió a usar el baño compuesto de una mezcla (80/20 %v/v) 2-propanol/ácido acético con 0.25 % de $NaHCO_3$. Como se observa en la Figura 17, las membranas mejoraron su apariencia, se obtuvieron películas lisas y homogéneas.

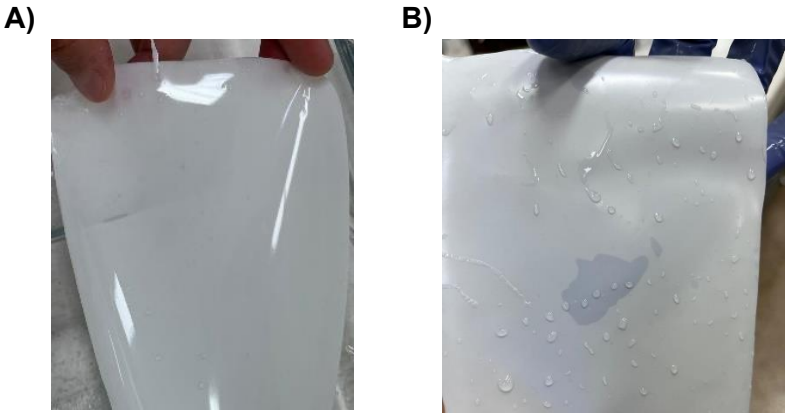

Figura 17. Membranas PSE-3 (A) y PSE-5(B) en el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró que las membranas sulfonadas elaboradas en el baño compuesto de una mezcla (80/20 %v/v) 2-propanol/ácido acético con 0.25 % de $NaHCO_3$ exhibieron una superficie densa y homogénea, mientras que la membrana PSE, exhibió una morfología con presencia de poros en su superficie (Figura 18). La capa inferior de

la membrana cambio de densa y heterogénea en PSE a tipo red en las sulfonadas. En la sección transversal también se observan diferencias, en particular la ausencia de macroporos circulares en las membranas sulfonadas. La velocidad de difusión del isopropanol es menor y el ácido acético ayudó a controlar la morfología de las membranas asimétricas, mejorando la nucleación y formación de poros [71].

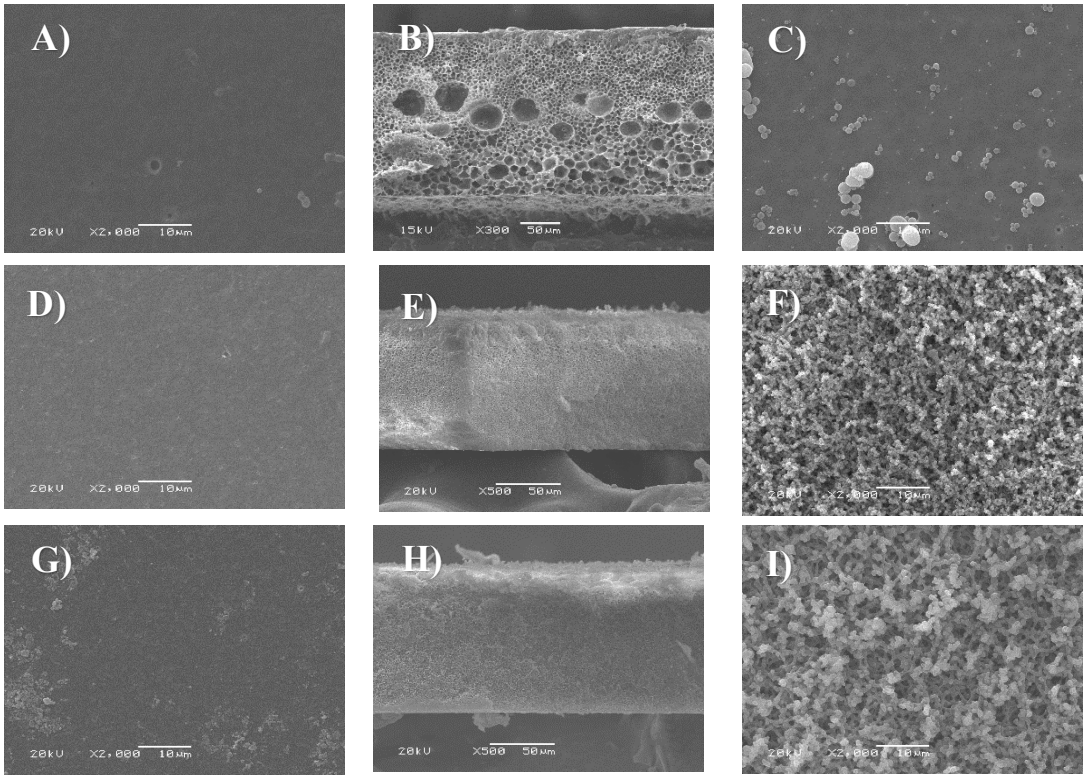

Figura 18. Micrografías de membranas PSE, (A) vista superficial, (B) sección transversal y (C) cara inferior. PSE-3 (D) vista superficial , (E) sección transversal y (F) cara inferior, y PSE-5 (G) vista superficial, (H) sección transversal y (I)cara inferior

3.3.2 Efecto de la morfología en las pruebas de antiensuciamiento

Las membranas de poliestireno (PSE) y poliestireno sulfonado (PSE-3 y PSE-5), preparadas en un baño de coagulación compuesto por una mezcla de 2-propanol/ácido acético (80/20 % v/v) con 0.25 % de $NaHCO_3$, presentaron un desempeño deficiente en las pruebas de antiensuciamiento utilizando una solución de goma xantana.

Las membranas de PSE y PSE-5 no lograron mantener un flujo estable al final del ensayo, impidiendo así el cálculo del porcentaje de recuperación de flujo (%RF). En el caso de la membrana PSE-3, los valores de %RF no superaron el 25 %, incluso bajo presiones superiores

a 27 bar (400 psi), lo que evidencia una resistencia limitada al ensuciamiento en condiciones operativas exigentes. Asimismo, la capacidad de eliminación de colorantes fue reducida, con eficiencias inferiores al 20 %. En particular, se registraron porcentajes de eliminación de 4.27 % para PSE, 18.29 % para PSE-3 y 20.37 % para PSE-5, lo que refuerza la limitada efectividad de estas membranas tanto en resistencia al ensuciamiento como en eliminación de colorantes (Figura 19).

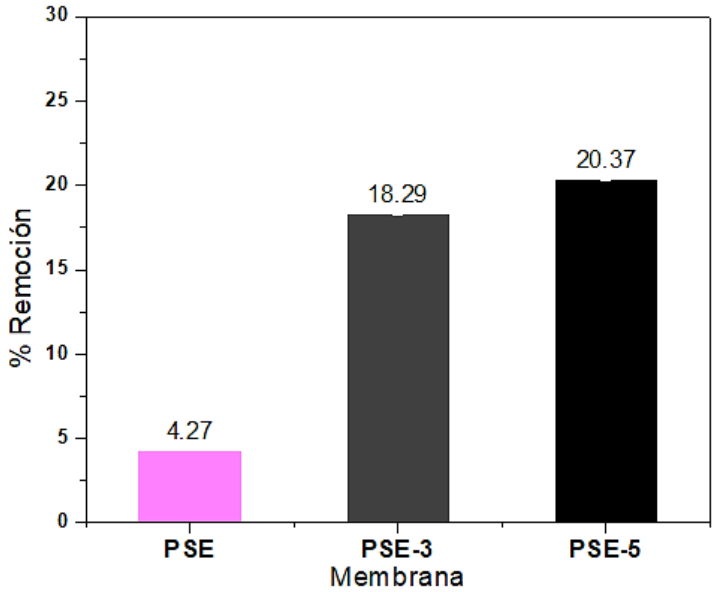

Figura 19. Gráfico de porcentaje de eliminación de colorantes de membranas de PSE elaboradas en baño 2-propanol/ácido acético- $NaHCO_3$

Debido a la baja retención de colorantes obtenida, se optó por realizar las membranas en un cuarto baño de coagulación, eliminando el $NaHCO_3$. Como se observa en la Figura 20, las membranas elaboradas en (80/20) 2-propanol/ácido acético presentaron superficies irregulares con líneas prolongadas que tienden a formar fisuras. Estas discontinuidades comprometieron la integridad mecánica y las propiedades que requieren las membranas para presentar un buen desempeñó en las pruebas de antiensuciamieno y retención. Por lo tanto, no fue posible analizar el desempeño de estas membranas.

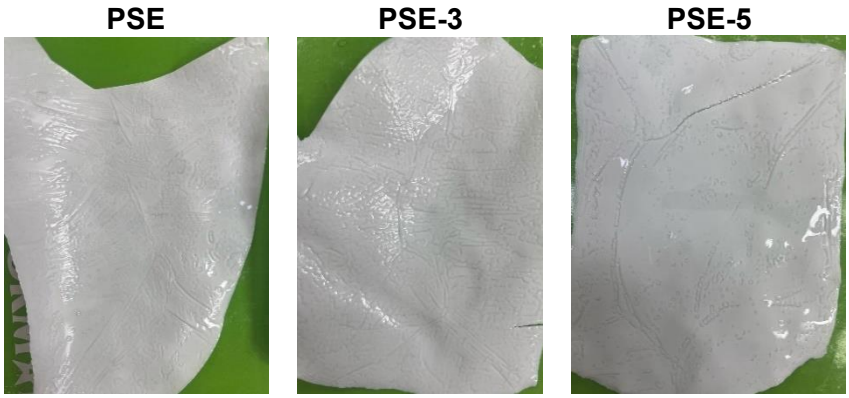

Figura 20. Imágenes físicas de membranas de PSE en NMP en el baño 2-propanol / ácido acético sin sal

En general, las membranas elaboradas utilizando NMP como disolvente, independientemente del baño de coagulación empleado, no presentaron un buen desempeño en términos de retención de colorantes ni en las pruebas de permeabilidad. Esto se puede asociar a la formación de estructuras más densas y compactas durante la inversión de fase, que limitan el paso del agua y reducen la eficiencia de separación. En cambio, las membranas fabricadas con DMI mostraron un mayor tiempo de formación en el baño de coagulación debido a su mayor viscosidad, lo cual favoreció el desarrollo de una estructura interna más abierta. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Zhang et al. [72], donde se observa que el uso de disolventes más viscosos, como DMI, puede mejorar las características de separación al influir sobre la cinética de formación de la membrana.

3.4 Sustitución del disolvente NMP por alternativas ecológicas en la elaboración de membranas de PSE

A pesar de que el proceso de reciclaje aporta sostenibilidad, la fabricación de membranas sigue utilizando disolventes tradicionales como dimetil formamida (DMF) y NMP, los cuales son altamente tóxicos, potencialmente carcinogénicos y representan un riesgo significativo para el medio ambiente. En contraste, la elaboración de membranas asimétricas utilizando dimetil isosorbida (DMI) como disolvente es una estrategia innovadora que combina propiedades sostenibles, funcionales y ambientales. Estas membranas pueden ofrecer un alto desempeño en aplicaciones tecnológicas, al mismo tiempo que disminuyen el impacto ambiental comparado con los disolventes convencionales, como el NMP. Con la finalidad de comparar su desempeño con las membranas elaboradas utilizando NMP, se elaboraron las membranas de PSE y PSE

sulfonado usando DMI como disolvente, bajo las mismas condiciones de proceso que las membranas disueltas de NMP (ver Tabla 8).

Tabla 8. Baños de coagulación de las membranas usando DMI como disolvente

Membranas	Baño de coagulación	Tiempo de formación (min)
PSE, PSE-3, PSE-5	(50/50) 1-propanol / 2-propanol- $NaHCO_3$	15-20
PSE, PSE-3, PSE-5	(80/20) 2-propanol/vinagre blanco $NaHCO_3$	70-80
PSE, PSE-3, PSE-5	(80/20) 2-propanol/ácido acético- $NaHCO_3$	40-50
PSE, PSE-3, PSE-5	(80/20) 2-propanol/ácido acético	20-30

Los resultados obtenidos fueron los siguientes: el baño compuesto de (50/50) 1-propanol/2-propanol-$NaHCO_3$ generó la formación de líneas en la superficie de la membrana (ver Figura 21 A). Por otro lado, como se observa en la Figura 21 B, el baño (80/20) 2-propanol/vinagre blanco provocó la gelatinización de la membrana. En cambio, el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético-$NaHCO_3$ resultó ser el más adecuado para la elaboración de las membranas (ver Figura 21 C).

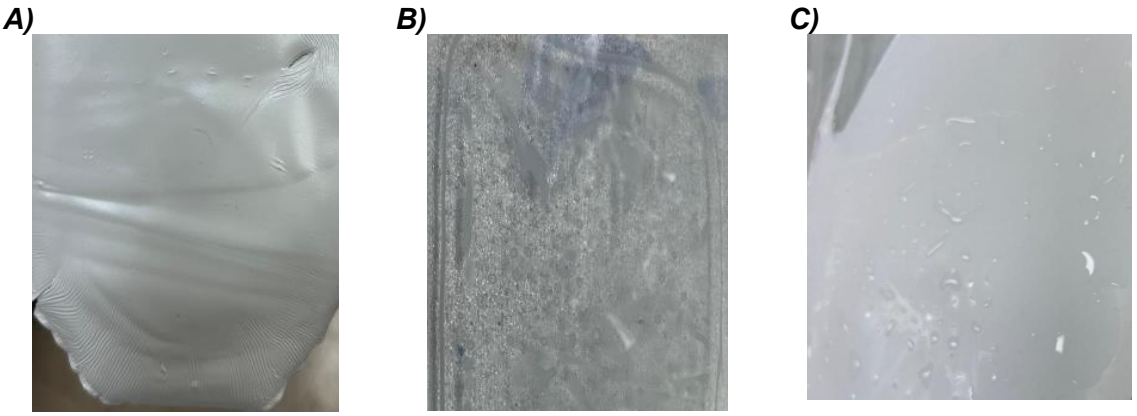

Figura 21. Membrana de PSE-3 (A) en el baño de (50/50) 1-propanol/2-propanol-$NaHCO_3$, PSE-3 (B) el baño (80/20) 2-propanol/vinagre blanco y PSE-3 (C) preparadas disolviendo en DMI y preparando la membrana en un baño 2-propanol/ácido acético-$NaHCO_3$.

3.4.1 Morfología de las membranas de PSE elaboradas en DMI en el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético y la adición de $NaHCO_3$

En la Figura 22 se presenta la morfología superficial y transversal de las membranas obtenidas en el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético-$NaHCO_3$. Las membranas preparadas con DMI mostraron una estructura porosa más homogénea y una menor presencia de defectos superficiales en comparación con las obtenidas usando NMP. En la sección transversal, se observa que la membrana PSE presenta macroporos de mayor profundidad, lo cual podría comprometer su desempeño en las pruebas de separación. La formación de poros tipo dedo en la membrana PSE-3 sugiere una mayor interconectividad entre los poros. En cuanto a la membrana PSE-5, ésta exhibió una distribución uniforme de poros. Respecto a la cara inferior de las membranas preparadas con DMI, se observa la presencia de macrohuecos, cuyo tamaño disminuye conforme aumenta el grado de sulfonación. Este comportamiento podría atribuirse a una coagulación más rápida y menos controlada en esta región, debido a la menor solubilidad del polímero en DMI, lo que favoreció la formación de una estructura porosa más abierta y menos densa.

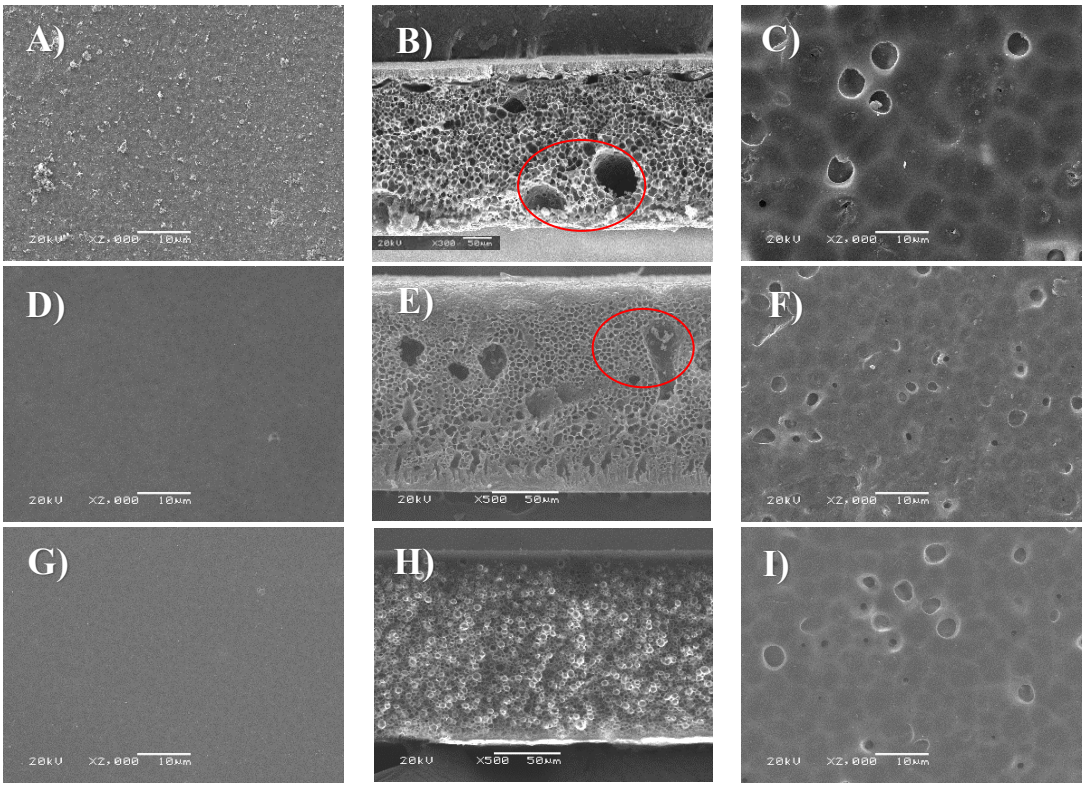

Figura 22. Micrografías de membranas PSE, (A) vista superficial, (B) sección transversal y (C) cara inferior. PSE-3 (D) vista superficial , (E) sección transversal y (F) cara inferior, y PSE-5 (G) vista superficial, (H) sección transversal y (I)cara inferior

La elaboración de membranas utilizando un baño de coagulación compuesto por una mezcla 80/20 de 2-propanol y ácido acético con $NaHCO_3$ resultó favorable, ya que permitió obtener superficies lisas y homogéneas. En contraste, las membranas preparadas con el baño 50/50 de 1-propanol y 2-propanol con $NaHCO_3$ presentaron rugosidades superficiales, mientras que aquellas elaboradas con una mezcla de 2-propanol y vinagre blanco (80/20) no lograron hacer inversión de fase.

Adicionalmente, se evaluó la formación de membranas empleando el mismo sistema (80/20) 2-propanol/ácido acético, pero sin la adición de $NaHCO_3$, siguiendo el mismo enfoque utilizado para las membranas disueltas en NMP, descrito previamente en la Sección 3.3.2.

A continuación, se presenta un análisis detallado de la morfología observada en las membranas de PSE y PSE sulfonado disueltas en DMI y formadas en el baño de coagulación (80/20) 2-propanol/ácido acético.

3.4.2 Morfología de las membranas de PSE en DMI en el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético

Las imágenes SEM de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5 disueltas en DMI y elaboradas en el baño (80/20) 2-propanol/ácido acético, mostraron superficies densas, como puede observarse en la Figura 23 (A, D y G), así como una cara inferior con poros escasos y dispersos. En la sección transversal de las membranas se observa una estructura porosa uniforme, con una ligera disminución del tamaño de los poros a medida que aumenta el grado de sulfonación. Asimismo, se evidenció la ausencia de macrohuecos tipo dedos, las cuales se observaron en algunas de las membranas elaboradas en el baño con sal. Estos resultados sugieren que la eliminación de $NaHCO_3$, y el uso de ácido acético como componente del baño de coagulación favorecen un proceso de inversión de fases más controlado, lo que contribuye a la formación de membranas con una estructura más uniforme y con menor presencia de defectos morfológicos.

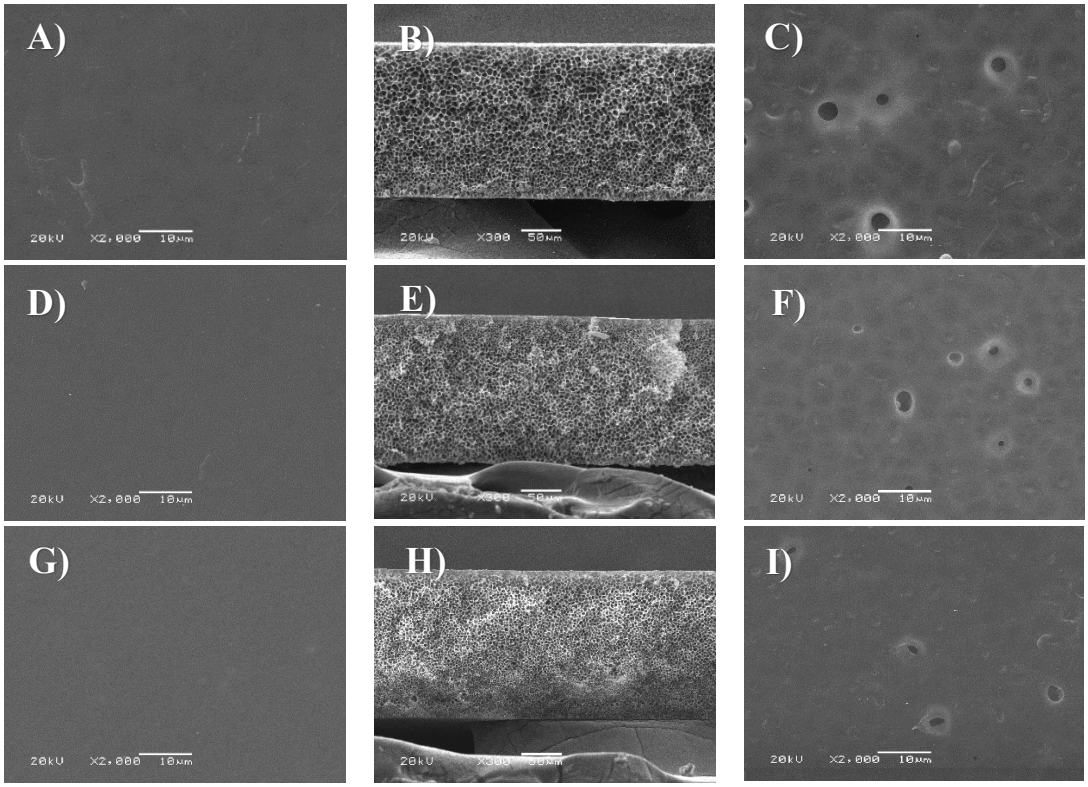

Figura 23. Micrografías de membranas PSE, (A) vista superficial, (B) sección transversal y (C) cara inferior. PSE-3 (D) vista superficial , (E) sección transversal y (F) cara inferior, y PSE-5 (G) vista superficial, (H) sección transversal y (I)cara inferior

3.5 Determinación de ángulo de contacto

Para evaluar la capacidad hidrofílica de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5, se realizó la prueba de ángulo contacto. El ángulo de contacto se define como el ángulo que forma disolvente al entrar en contacto con superficie de la membrana, o bien, como el ángulo formado entre el interfaz sólido/líquido. Un ángulo de contacto elevado (> 90°) indica una mayor resistencia a la humectación, lo que sugiere una superficie menos hidrofílica. Por el contrario, un ángulo de contacto bajo (< 90°) señala una mayor capacidad de humectación, lo que implica una mayor afinidad de la membrana por el agua [73]. La medición de los ángulos de contacto del líquido permite determinar la humectabilidad relativa de la membrana y proporciona información crucial sobre sus propiedades superficiales, como la interacción con líquidos y su potencial aplicación en diversos procesos industriales. La Figura 24 presenta los resultados obtenidos en las pruebas de ángulo de contacto para las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5. Los resultados demostraron que el incremento de la sulfonación influye significativamente en la reducción del ángulo de contacto. El ángulo de contacto promedio para el PSE fue de 89°, el cual coincide con lo reportado

en la literatura [74]. Las membranas PSE-3 y PSE-5 presentaron valores de ángulo de contacto de 77.5° y 67°, respectivamente, lo cual indica que conforme aumenta el grado de sulfonación en las membranas su hidrofilicidad también va aumentando. Esto se atribuyó a la presencia de los grupos sulfónicos, los cuales aumentan la polaridad de la superficie y favorecen la formación de puentes de hidrógeno, promoviendo la formación de una caja de solvatación alrededor de los grupos sulfónicos, incrementando la hidrofilicidad de la membrana y reduciendo el ángulo de contacto [75,76].

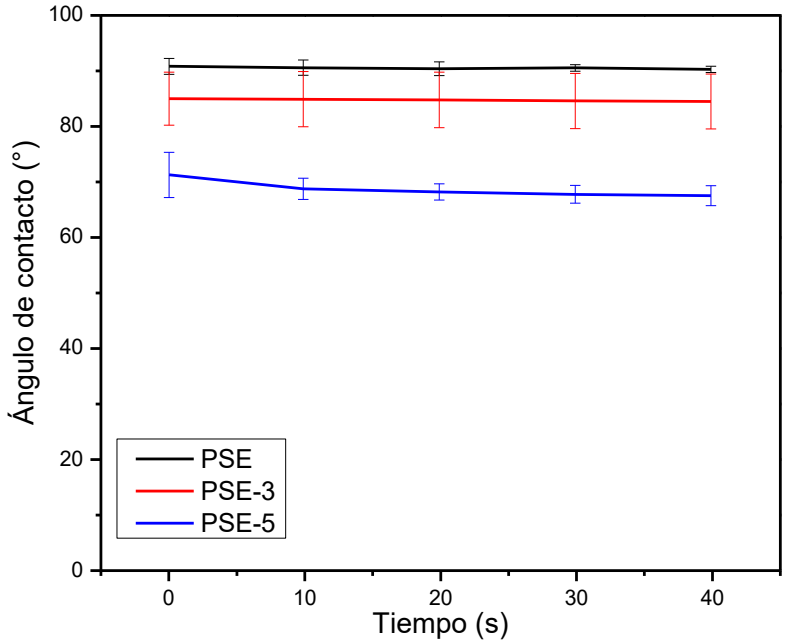

Figura 24. Angulo de contacto de agua de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5

3.5.1 Absorción de agua y pérdida de masa

Se determinaron las propiedades de absorción de agua (Q) y pérdida de masa (WL) a 30 ± 5 ºC en las membranas de PSE, PSE-3 y PSE-5. En la Tabla 9, se resumen los valores Q y WL. Se observó la siguiente tendencia en la absorción de agua y en la pérdida de masa, PSE< PSE-3 <PSE-5, donde un mayor grado de sulfonación se traduce en un mayor hinchamiento o absorción en agua, así como mayor pérdida de peso. El grado de absorción de agua y la pérdida de masa en las membranas varió significativamente según el disolvente utilizado durante su fabricación. Las membranas preparadas con NMP mostraron un menor hinchamiento (1.9–7.1 %) y pérdida de masa (hasta 4.8 %), lo que se asocia a una estructura más compacta. En contraste, las membranas obtenidas con DMI presentaron valores más altos de hinchamiento (3.1–11.6 %) y pérdida de masa (hasta 9.1 % tras 7 días de hinchamiento en agua), atribuibles a una

microestructura más porosa. A pesar de estar elaboradas a partir del mismo material (PSE), estas diferencias reflejan la influencia del tipo de disolvente en la morfología final de la membrana, debido a su distinta afinidad con el polímero y a las variaciones en la cinética de solidificación durante el proceso de formación. Disolventes como DMI, de mayor viscosidad y con parámetros de solubilidad más compatibles con el polímero, promueven una inversión de fase más lenta, lo que resulta en una estructura con poros distribuidos homogéneamente, facilitando el paso del agua. Estos efectos morfológicos están directamente vinculados con la dinámica de intercambio entre el disolvente y el no disolvente.

Tabla 9. Absorción y pérdida de masa en las membranas

Membrana	Disolvente	Absorción (%)	Pérdida de masa (%)
PSE	NMP	1.9±1.1	----
PSE-3		3.3±0.4	3±0.2
PSE-5		7.1±1.3	4.2±1.5
PSE	DMI	2.9 ± 1.4	----
PSE-3		5.8 ± 1.7	1.5 ± 1.2
PSE-5		11.6 ± 1.6	4.8 ± 0.5

Por otro lado, el aumento en el grado de sulfonación incrementa la absorción de agua por parte de la membrana, ya que la sulfonación favorece una mayor afinidad hidrofílica e interacción con las moléculas de agua dentro de la matriz polimérica. Este fenómeno mejora la capacidad de la membrana para interactuar con el agua, resultando en un comportamiento más hidrofílico [77]. Por otro lado, cuando la membrana se satura con agua, su estructura se vuelve más voluminosa, lo que puede resultar en una mayor pérdida de masa. A mayores grados de sulfonación podría presentarse una reducción de la estabilidad térmica y cambios en la estructura microscópica que facilite la migración de componentes fuera de la membrana, aumentando aún más la pérdida de masa. Por lo tanto, 3 y 5% de sulfonación son adecuados para su aplicación en membranas para tratamiento de agua.

3.6 Desempeño en la separación de las membranas de PSE y PSE sulfonado

Las membranas elaboradas usando DMI como disolvente y la mezcla 2-propanol/ácido acético (80/20 v/v) como baño de coagulación fueron seleccionadas para evaluar su desempeño en la eliminación de colorantes, así como para la determinación de su capacidad de antiensuciamiento. Esta elección se basó en las características morfológicas observadas que podrían favorecer una mayor área de contacto y una mejor interacción con las moléculas de los colorantes.

Para evaluar el desempeño de las membranas, se llevó a cabo una prueba de flujo dinámico con el objetivo de determinar los flujos iniciales, finales y porcentaje de recuperación del flujo (%RF) a 5 bar (80±10 psi). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10. Es importante destacar que estas membranas, elaboradas con DMI como disolvente, lograron permeación efectiva a una presión significativamente menor en comparación con las membranas fabricadas con NMP, las cuales requirieron presiones de hasta 30 bar para alcanzar un flujo comparable. Esta diferencia sugiere que la morfología y características estructurales generadas por el uso de DMI favorecen una mayor permeabilidad, lo que representa una ventaja importante en términos de eficiencia energética y operativa.

Los resultados obtenidos a 5 bar indican que tanto el flujo de permeado como el porcentaje de recuperación de flujo (%RF) aumentan con el grado de sulfonación de las membranas. El flujo inicial se incrementa desde 0.012 hasta 0.046 $L/m^2 \cdot h$ en el orden PSE < PSE-3 < PSE-5. De manera similar, el %RFR aumentó progresivamente con valores de 26.1 %, 33.5 % y 40.7 % para PSE, PSE-3 y PSE-5, respectivamente. Este comportamiento se atribuye al aumento de la hidrofilicidad de las membranas con mayores niveles de sulfonación. La incorporación de grupos sulfonicos ($–SO_3H$) favorecen la afinidad por el agua, lo que reduce la acumulación de contaminantes en la superficie y mejora la capacidad de recuperación del flujo durante el reciclado.

Tabla 10. Flujos y % RF de las membranas de PSE en DMI en el baño 2-propanol / ácido acético a una presión de 5 bar

Membranas	flujo inicial (L/m^2h)	Flujo final (L/m^2h)	RF (%)
PSE	0.046	0.012	26.1
PSE-3	0.254	0.085	33.5
PSE-5	0.420	0.171	40.7

El incremento de la presión en las pruebas de flujo tiene un efecto directo sobre la permeabilidad de las membranas, ya que aumenta la fuerza impulsora que permite el paso del fluido a través de la estructura porosa. A mayores presiones, se observa un aumento en el flujo de permeado, siempre que la membrana no sufra compresión o colapso estructural. Sin embargo, este aumento no siempre es proporcional, en particular en membranas poliméricas, ya que a presiones elevadas pueden ocurrir fenómenos como la compactación de la estructura porosa, lo que reduce su porosidad efectiva y limita el aumento del flujo. En este caso, a mayor presión 8 bar (130±10 psi), se observó un aumento en los flujos iniciales para todas las membranas evaluadas (ver Tabla 11). La membrana PSE presentó un flujo inicial de 0.820 L/m^2h y un flujo final de 0.313 L/m^2h. Por otro lado, las membranas sulfonadas mostraron un desempeño superior, PSE-3 alcanzó un flujo inicial de 1.637 L/m^2h, mientras que PSE-5 registró el valor de permeabilidad más alto, con 4.047 L/m^2h. Esta tendencia confirma que el grado de sulfonación, además de aumentar la hidrofilicidad de las membranas, favorece una mayor permeabilidad incluso bajo condiciones de operación más exigentes, manteniendo una buena estabilidad estructural y desempeño funcional.

Tabla 11. %RF de las membranas de PSE en DMI en el baño (80/20) 2-propanol / ácido acético a una presión de 9 bar

Membranas	flujo inicial (L/m^2h)	flujo final (L/m^2h)	RF (%)
PSE	0.820	0.313	38.1
PSE-3	1.637	0.725	44.3
PSE-5	4.047	2.335	58

Además, en condiciones de mayor presión, también puede intensificarse el ensuciamiento debido a la mayor acumulación de solutos en la superficie (fenómeno conocido como polarización por concentración), lo que puede afectar negativamente el desempeño a largo plazo. No obstante, en membranas bien diseñadas, como aquellas con mayor hidrofilicidad y estructura porosa estable, el incremento de presión puede mejorar el rendimiento sin comprometer la integridad del material. En este contexto, los porcentajes RF también mostraron una mejora significativa a 8 bar (130 ± 10 psi), evidenciando una mayor resistencia al ensuciamiento. Se registraron valores de %RF de 38 % para PSE, 44 % para PSE-3 y 58 % para PSE-5, lo que confirma una tendencia positiva con el incremento del grado de sulfonación. Este comportamiento puede atribuirse al aumento de la hidrofilicidad en las membranas sulfonadas, lo que facilita la formación de una capa de hidratación superficial que reduce la adsorción de contaminantes y mejora la recuperación del flujo tras los ciclos de operación.

Los resultados sugieren que el aumento de presión mejora significativamente el flujo inicial de las membranas y que la sulfonación, en particular la membrana PSE-5, no solo favorece una mayor permeabilidad, sino también una mayor capacidad de recuperación de flujo. Estas mejoras se atribuyen a una mayor hidrofilicidad, sin olvidar el efecto de la porosidad de las membranas.

3.6.1 Radio promedio de poro y porosidad de las membranas de PSE en disolventes NMP y DMI en el baño de coagulación (80/20) 2-propanol/ácido acético

En la Tabla 12 se presentan los datos de porosidad y tamaño de poro de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5. El tamaño de poro muestra una tendencia similar a la observada en la permeabilidad, incrementando con el grado de sulfonación, con valores de 0.273 nm para PSE, 0.650 nm para PSE-3 y 0.905 nm para PSE-5. Esto indica que la introducción de grupos -SO_3H favorece la formación de una estructura más porosa, lo que a su vez contribuye al aumento de la permeabilidad de las membranas.

Tabla 12. Tamaño de poro y porosidad

Membrana	Radio promedio de poro (nm)	Porosidad (%)
PSE	0.273	75
PSE-3	0.650	73
PSE-5	0.905	75

Aunque el tamaño de poro aumenta con el grado de sulfonación, la porosidad total (%) se mantiene relativamente constante en las tres membranas, presentando valores entre 73 y 75% (ver Figura 25), posiblemente debido a la porosidad interna y la interconectividad entre poros, que el volumen poroso a pesar del aumento en el tamaño de los poros. En general, el incremento en el radio de poro en las membranas sulfonadas reduce la resistencia al paso del flujo, lo cual se refleja en los flujos iniciales mayores. Además, favorece la recuperación de flujo (%RF), ya que las membranas más permeables son menos propensas a sufrir bloqueo de los poros por compuestos presentes en la solución, lo que mejora su comportamiento en el ensuciamiento.

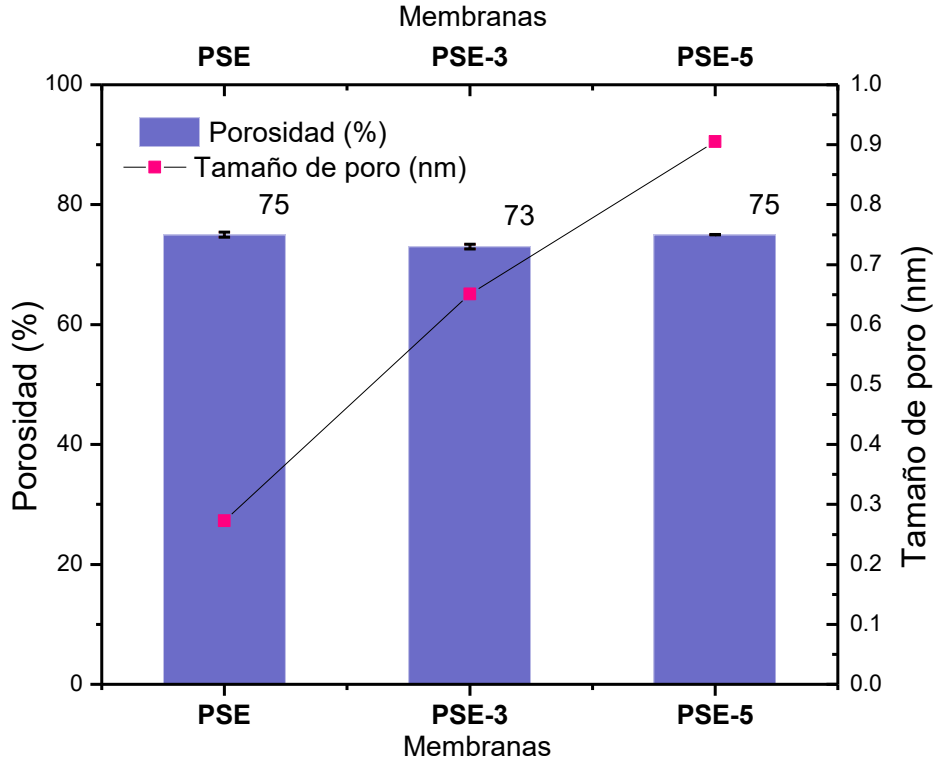

Figura 26. Gráfico de porosidad y tamaño de poro de membranas PSE y PSE sulfonado

3.7 Desempeño en la eliminación de colorante

El desempeño en separación en las membranas de PSE y PSE sulfonado se evaluó utilizando el colorante negro reactivo 5. La capacidad de rechazo de colorantes de las membranas (Figura 25) a 5 bar siguió el orden PSE-5 (97 %) > PSE-3 (96 %) > PSE (94 5), lo cual muestra una tendencia coherente con la disminución del tamaño de poro asociada al incremento en el grado de sulfonación. Por otro lado, al aumentar la presión se observó una diminución en la eficiencia de retención de RB5 para todas las membranas. A presiones más altas, la estructura de la membrana puede comprimirse ligeramente, reduciendo el tamaño efectivo de los poros. Otros

factores como el arrastre del colorante con el flujo, el menor tiempo de contacto con la membrana y la acumulación de colorante en la membrana también pueden contribuir a esta disminución en el rendimiento de separación. En particular, la membrana PSE exhibió una caída en su porcentaje de eliminación de 94% a 40%, mientras que para la membrana PSE-3 disminuyó de 96% a 61% y en cuanto a la membrana de PSE-5 de 97% a 74%. A pesar de esta disminución se observó que las membranas sulfonadas logran tener mayor porcentaje de eliminación que PSE para ambas presiones (5 y 9 bar).

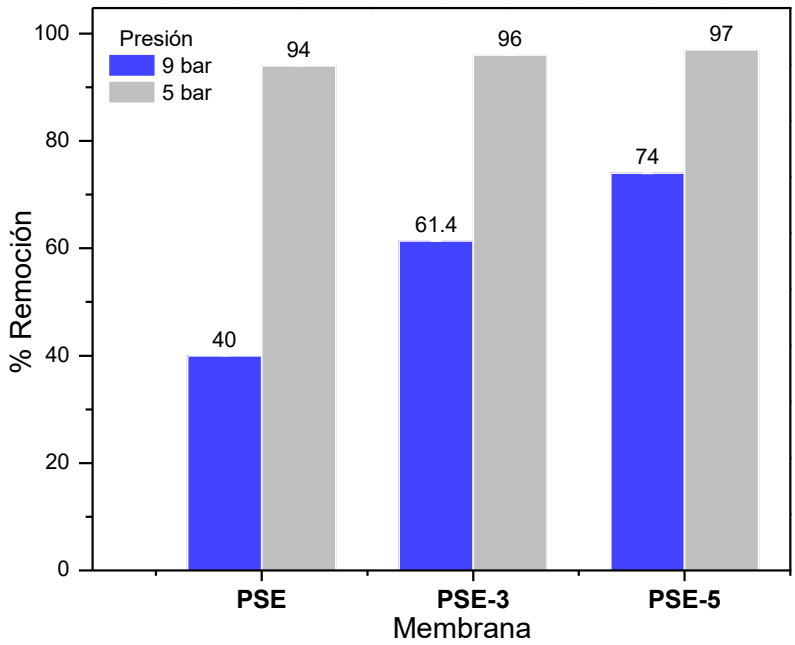

Figura 25. Gráfico comparativo de membranas de PSE y PSE sulfonado en DMI

3.8 Resultados de pruebas mecánicas de las membranas de PSE y PSE sulfonadas

Es importante que las membranas tengan suficiente resistencia mecánica para un mejor funcionamiento óptimo a largo plazo. Por lo tanto, se realizó el ensayo de tracción uniaxial, el cual determinó las propiedades mecánicas de las membranas de PSE y PSE sulfonado, adaptando el ensayo a la norma ASTM D882-12. Este método es el más utilizado para membranas debido a la naturaleza y al espesor muy fino de los materiales de la membrana poliméricas, ya que la norma está diseñada para determinar propiedades mecánicas de películas de plástico.

En los resultados (ver Tabla 13 y Figura 27) podemos observar una disminución del módulo elástico a medida que aumenta el grado de sulfonación, lo que siguiere una pérdida de rigidez

con la presencia de los grupos sulfónicos con valores de módulo desde 146.5 MPa para PSE hasta 127 MPa para PSE-5. La resistencia a la tracción presentó valores que disminuyen ligeramente entre 3.0 y 3.3 MPa, indicando que, a pesar de la reducción en rigidez, las membranas sulfonadas aún conservan una resistencia aceptable bajo cargas aplicadas.

Por otro lado, la deformación máxima se incrementa ligeramente en las membranas sulfonadas, lo que está relacionado con una mayor flexibilidad del material. La presencia de grupos sulfónicos genera interacciones intermoleculares de tipo dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno con otras cadenas poliméricas y/o moléculas de agua, lo que reduce la rigidez estructural del PSE y favorece la movilidad de las cadenas poliméricas [78]. Estas diferencias en las propiedades mecánicas no solo se deben a la presencia de grupos sulfónicos, sino también a los cambios morfológicos inducidos por la sulfonación, los cuales afectan tanto la densidad como la distribución de los poros en la matriz polimérica, pueden influir directamente tanto en el módulo elástico como en la elongación, ya que una estructura interna más porosa y heterogénea suele ser menos rígida y permite una mayor deformación antes de la fractura.

Tabla 13. Resultados de pruebas mecánicas, módulo elástico y máxima tensión

Membranas	Módulo elástico (MPa)	Máxima Tensión (MPa)	Máxima deformación (%)
PSE	146.5±11	3.3±0.2	2.7±1.1
PSE-3	130±15	3.1±0.5	4.7±0.1
PSE-5	127±8	3±0.3	3.9±0.3

En la Figura 27 se presenta el gráfico esfuerzo-deformación de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5. Parámetros morfológicos, como el tamaño de poro y la presencia de macroporos, podrían afectar las propiedades mecánicas de las membranas. Aquellas membranas con mayor elongación a la rotura (PSE-3 y PSE-5) presentaron mayor tamaño de poro y por ende presentaron flujos más abundantes en las pruebas de permeabilidad. Esto podría indicar que estructuras más abiertas no solo favorecen el transporte de flujo, sino que también contribuyen a una mayor capacidad de deformación mecánica.

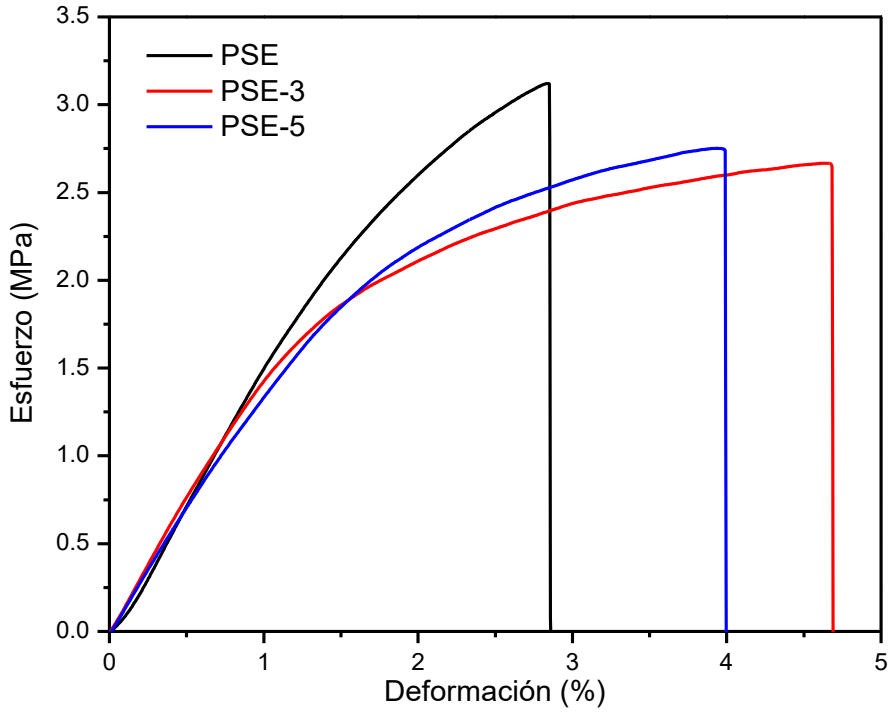

Figura 27. Gráfico de esfuerzo-deformación de las membranas de PSE y PSE sulfonado

En comparación con membranas elaboradas a partir de polisulfona [79] puras con valores de una máxima deformación del 31% y un módulo elástico cercano a 142 MPa, las membranas modificadas con nanotubos de halloysita al 2% en peso alcanzaron valores superiores, una deformación de 27% y módulo elástico de hasta 164 MPa. No presentaron valores para la tensión máxima, sin embargo, su límite elástico va de 3.15 MPa en la membrana PSF pura a 3.4 MPa en la membrana PSF/0,2 %. En comparación, las membranas de poliestireno sulfonado (PSE) presentaron un módulo elástico entre 127 y 146.5 MPa, una máxima tensión de hasta 3.3 MPa y una deformación entre 2.7 % y 4.7 %, lo que indica que poseen una rigidez comparable y resistencia adecuada bajo las condiciones de operación evaluadas en este trabajo (entre 5 y 40 bar), aunque con menor flexibilidad. Estos resultados respaldan su viabilidad para procesos de separación.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

La sulfonación de residuos de poliestireno expandido (PSE) permitió el desarrollo de membranas poliméricas con propiedades mejoradas para aplicaciones de tratamiento de agua, en particular para la eliminación de colorantes. Las membranas fabricadas con DMI como disolvente y un baño de coagulación compuesto por 2-propanol/ácido acético (80/20 v/v) demostraron un desempeño superior frente a aquellas elaboradas con NMP, al lograr una permeabilidad efectiva a presiones significativamente menores, lo cual representa una ventaja operativa en términos de eficiencia energética. El incremento en el grado de sulfonación se correlacionó directamente con un aumento en la hidrofilicidad, la permeabilidad y la capacidad de recuperación de flujo (%RF), lo que sugiere una mayor resistencia al ensuciamiento. Este comportamiento se atribuye a la incorporación de grupos sulfonicos ($-SO_3H$), los cuales favorecen la formación de una capa de hidratación superficial que minimiza la adsorción de contaminantes. Además, las membranas sulfonadas conservaron su estabilidad estructural y funcional incluso bajo condiciones de operación más exigentes (9 bar), donde se observó un incremento significativo en los flujos iniciales y en los valores de %RF.

Los resultados morfológicos mostraron que, si bien la porosidad total de las membranas se mantuvo relativamente constante (73 a 75.0%), el tamaño de poro promedio aumentó de 0.273 a 0.905 nm con el grado de sulfonación, lo que contribuyó a una menor resistencia al flujo y mejor desempeño en el rechazo de partículas. En pruebas de retención del colorante negro reactivo 5, las membranas sulfonadas presentaron una mayor eficiencia de rechazo frente al PSE no sulfonado, tanto a presiones bajas (5 bar) como altas (9 bar), confirmando que la sulfonación mejora las interacciones electrostáticas y la capacidad de separación.

Los ensayos mecánicos indicaron una ligera disminución del módulo elástico y la resistencia a la tracción con el aumento del grado de sulfonación. No obstante, estas membranas conservaron una resistencia mecánica adecuada para su manipulación y operación, mostrando mayor deformación sin comprometer su integridad estructural. En conjunto, los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que la sulfonación controlada del PSE, junto con el uso de disolventes amigables con el medio ambiente como el DMI, permite obtener membranas asimétricas con propiedades optimizadas para procesos de separación. Este enfoque no solo ofrece una solución funcional para la reutilización de residuos plásticos, sino que también contribuye al desarrollo de tecnologías sostenibles dentro de una economía circular.

REFERENCIAS

1. He C, Liu Z, Wu J, Pan X, Fang Z, Li J, et al. "Future global urban water scarcity and potential solutions". Nat Commun. 2021; (1); 11-12.

2. Camkin J, Neto S. "Technology, practice, learning, and policy: Foundations to address water scarcity in Africa and beyond". World Water Policy. 2023; (4); 675-7.

3. "Programa Nacional Contra la Sequía Monitoreo de la Sequía | Comisión Nacional del Agua | Gobierno | gob.mx" [cited 2025 Feb 11].

4. Feng CY, Khulbe KC, Matsuura T, Ismail AF. "Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications" Sep Purif Technol. 2013; (111); 43-71.

5. Abounahia N, Shahab AA, Khan MM, Qiblawey H, Zaidi SJ. "A Comprehensive Review of Performance of Polyacrylonitrile-Based Membranes for Forward Osmosis Water Separation and Purification Process". Membranes. 2023; (13); 2- 4.

6. "Residuos Sólidos Urbanos (RSU) | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales | Gobierno | gob.mx" [cited 2025 Feb 18].

7. Tran ATK, Pham TT, Nguyen QH, Hoang NTT, Bui DT, Nguyen MT, et al. "From waste disposal to valuable material: Sulfonating polystyrene waste for heavy metal removal". J Environ Chem Eng. 2020; (5); 104-302.

8. Nguyen HD, Oh H, Hoang NHM, Jo WH, Kim MS. "Environmental science and pollution research role of heavy metal concentrations and vitamin intake from food in depression: a national cross-sectional study". Environ Sci Pollut Res Int. 2022; (3); 4574–86.

9. Shafiq S, Al-Maythalony BA, Usman M, Ba-Shammakh MS, Al-Shammari AA. "ZIF-95 as a filler for enhanced gas separation performance of polysulfone membrane". RSC Adv. 2021; (54); 34-319.

10. Pacheco-Treviño S, Manzano-Camarillo MGF. "Review of water scarcity assessments: Highlights of Mexico's water situation". Wires Water. 2024; (11); 1-18.

11. "Comisión Nacional del Agua | Gobierno | gob.mx" [cited 2024 May 23].

12. De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review". Sustain Mater Technol. 2016; (9); 10–40.

13. Chandanshive V, Kadam S, Rane N, Jeon BH, Jadhav J, Govindwar S. "In situ textile wastewater treatment in high-rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds". Chemosphere. 2020; (252); 126-513.

14. Kocaman S. "Impacts of dye-contaminated effluents on the environment". Eng Biocompos Dye Adsorpt. 2025; (2); 11–21.

15. Shindhal T, Rakholiya P, Varjani S, Pandey A, Ngo HH, Guo W, et al. "A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater". Bioengineered. 2021; (1); 70–87.

16. Hoslett J, Massara TM, Malamis S, Ahmad D, van den Boogaert I, Katsou E, et al. "Surface water filtration using granular media and membranes: A review". Sci Total Environ. 2018; (639); 1268–1282.

17. Cescon A, Jiang JQ. "Filtration process and alternative filter media material in water treatment". Water. 2020; (12); 1-16.

18. Varjani S, Joshi R, Srivastava VK, Ngo HH, Guo W. "Treatment of wastewater from petroleum industry: current practices and perspectives". Environ Sci Pollut Res Int.. 2020; (22); 72–80.

19. Kadadou D, Said EA, Ajaj R, Hasan SW. "Research advances in nuclear wastewater treatment using conventional and hybrid technologies: Towards sustainable wastewater reuse and recovery". J Water Process Eng. 2023; (52) 1- 18.

20. Adamczak M, Kamińska G, Bohdziewicz J. "Application of Waste Polymers as Basic Material for Ultrafiltration Membranes Preparation". Water 2020; (1); 179.

21. Saljoughi E, Mousavi SM. "Preparation and characterization of novel polysulfone nanofiltration membranes for removal of cadmium from contaminated water". Sep Purif Technol. 2012; (90); 22–30.

22. Baker RW. "Membrane Technology and Applications Third Edition". John Wiley & Sons. 2012; (3); 1–13.

23. Cevallos-Mendoza J, Amorim CG, Rodríguez-Díaz JM, Montenegro M da CBSM. "Removal of Contaminants from Water by Membrane Filtration: A Review". Membranes 2022; (12); 570.

24. Xu X, Yang Y, Liu T, Chu B. "Cost-effective polymer-based membranes for drinking water purification". Giant. 2022; (10); 1-26.

25. Birniwa AH, Habibu S, Abdullahi SS ad, Mohammad REA, Hussaini A, Magaji H, et al. "Membrane technologies for heavy metals removal from water and wastewater: A mini review". Case Stud Chem Environ Eng. 2024; (9); 100-538.

26. Quezada C, Estay H, Cassano A, Troncoso E, Ruby-Figueroa R. "Prediction of permeate flux in ultrafiltration processes: A review of modeling approaches". Membranes (Basel). 2021; (5); 368.

27. Field RW, Aimar P. "Ideal limiting fluxes in ultrafiltration: comparison of various theoretical relationships". J Memb Sci. 1993; (1); 107–115.

28. Donnan FG. "Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology". J Memb Sci. 1995; (1); 45–55.

29. Feng X, Peng D, Zhu J, Wang Y, Zhang Y. "Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation". Sep Purif Technol. 2022;(285); 120228.

30. Gul A, Hruza J, Yalcinkaya F. "Fouling and chemical cleaning of microfiltration membranes: A mini review". Polymers. 2021; (13) 8-19.

31. Goh PS, Lau WJ, Othman MHD, Ismail AF. "Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies". Desalination. 2018; (425); 130–155.

32. Ulbricht M. "Advanced functional polymer membranes". Polymer. Elsevier BV. 2006; (47); 2217–2262.

33. Baker RW. "Membrane Technology and Applications Third Edition". A John Wiley & Sons, Ltd. 2012; (3); 493–518.

34. Wang Z, Wu A, Ciacchi LC, Wei G. "Recent Advances in Nanoporous Membranes for Water Purification". Nanomaterials 2018, Vol 8, Page 65. 2018;8(2);65.

35. Wang DM, Lai JY. "Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation". Curr Opin Chem Eng. 2013; (2); 229–237.

36. Ahmad NNR, Mohammad AW, Mahmoudi E, Ang WL, Leo CP, Teow YH. "An Overview of the Modification Strategies in Developing Antifouling Nanofiltration Membranes". Membranes 2022; (12); 1276.

37. Shahkaramipour N, Tran TN, Ramanan S, Lin H. "Membranes with surface-enhanced antifouling properties for water purification". Membranes. 2017; (7); 23-45.

38. Xie YX, Wang KK, Yu WH, Cui MB, Shen YJ, Wang XY, et al. "Improved permeability and antifouling properties of polyvinyl chloride ultrafiltration membrane via blending sulfonated polysulfone". J Colloid Interface Sci. 2020; (579); 562–572.

39. Fang LF, Yang HY, Cheng L, Kato N, Jeon S, Takagi R, et al. "Effect of molecular weight of sulfonated poly (ether sulfone) (SPES) on the mechanical strength and antifouling properties of poly(ether sulfone)/SPES blend membranes". Ind Eng Chem Res. 2017; (39);11302–11311.

40. Wang J, Wang Z, Liu Y, Wang J, Wang S. "Surface modification of NF membrane with zwitterionic polymer to improve anti-biofouling property". J Memb Sci. 2016; (514); 407–417.

41. Ogier J, Vries D, Beerendonk E, Hofs B, Beerendonk EF, Cornelissen ER. "Article in Separation and Purification Technology". Sep Purif Technol. 2011; (79) ;365–374.

42. Khulbe KC, Feng C, Matsuura T. "The Art of Surface Modification of Synthetic Polymeric Membranes". 2010; (115); 855-895

43. Huhn Ibarra M. J. "'Preparación y caracterización de membranas de fibra hueca para UF a partir de polifenilsulfona sulfonada'". Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.; 2019: 23-46.

44. Ezugbe EO, Rathilal S. "Membrane technologies in wastewater treatment: A review". Membranes. 2020; (10); 89.

45. Saljoughi E, Sadrzadeh M, Mohammadi T. "Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes". J Memb Sci. 2009; (2); 627–634.

46. Yang Z, Zhou Y, Feng Z, Rui X, Zhang T, Zhang Z. "A review on reverse osmosis and nanofiltration membranes for water purification". Polymers. 2019; (11); 12-21.

47. Khanzada NK, Al-Juboori RA, Khatri M, Ahmed FE, Suen Y, Hsiao BS, et al. "Sustainability in Membrane Technology: Membrane Recycling and Fabrication Using Recycled Waste". Membranes. 2024; (14); 52.

48. Li ME, Zhao HB, Cheng JB, Wang T, Fu T, Zhang AN, et al. "An Effective Green Porous Structural Adhesive for Thermal Insulating, Flame-Retardant, and Smoke-Suppressant Expandable Polystyrene Foam". Engineering. 2022; (17); 151–60.

49. Strohriegl P, Senker J, Meides N, Menzel T, Poetzschner B, Löder MGJ, et al. "Reconstructing the environmental degradation of polystyrene by accelerated weathering". Environ Sci Technol. 2021; (55); 7930–7938.

50. Hidalgo-Crespo J, Moreira CM, Jervis FX, et al. "Circular economy of expanded polystyrene container production: Environmental benefits of household waste recycling considering renewable energies". Energy Rep. 2022; (8); 306–311.

51. Meng QB, Yang GS, Lee YS. "Preparation of highly porous hypercrosslinked polystyrene adsorbents: Effects of hydrophilicity on the adsorption and microwave-assisted desorption behavior toward benzene". Microporous Mesoporous Mater. 2013; (181); 222–227.

52. Tran ATK, Pham TT, Nguyen QH, Hoang NTT, Bui DT, Nguyen MT, et al. "From waste disposal to valuable material: Sulfonating polystyrene waste for heavy metal removal". J Environ Chem Eng. 2020; (8); 104158.

53. Hidalgo-Crespo J, Jervis FX, Moreira CM, Soto M, Amaya JL. "Introduction of the circular economy to expanded polystyrene household waste: A case study from an Ecuadorian plastic manufacturer". Procedia CIRP. Elsevier. 2020; (90); 49–54.

54. Chaukura N, Mamba BB, Mishra SB. "Conversion of post-consumer waste polystyrene into a high value adsorbent and its sorptive properties for Congo Red removal from aqueous solution". J Environ Manage. 2017; (193); 280–289.

55. Tan XM, Rodrigue D. "A review on porous polymeric membrane preparation. Production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride), Polymers. 2019: (11); 751.

56. Turbak AF. "Polymer sulfonation without cross linking the sulfur trioxide-phosphate system". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1962; (1); 275–278.

57. Tabekh H, Al Kurdi MH, Ajji Z. Sulphonation of expanded polystyrene waste with commercial sulphuric acid for potential use in removal of heavy metals from contaminated waters. Polimeri. 2015; (36); 11–14.

58. Wu Y, Hui J, Gao S, Fan Y, Li P, Yan Z, et al. "Turning waste into wealth: Bifunctional electrospun membrane based on waste expanded polystyrene for oil–water separation and anti-counterfeiting". Chem. Eng. J. 2025; (506) ;160165.

59. Arrosyid BH, Zulfi A, Nur'aini S, Hartati S, Rafryanto AF, Noviyanto A, et al. "High-Efficiency Water Filtration by Electrospun Expanded Polystyrene Waste Nanofibers". ACS Omega. 2023; (8); 72.

60. Nurherdiana SD, Wahyudi B, Stefanny MJ, Karlina A, Yogaswara RR, Jalil MJ, et al. Characteristics of Styrofoam waste-based membrane through vapor and liquid-induced phase inversion process. J Kimia Riset. 2023; (8); 37–48.

61. Bekri-Abbes I, Bayoudh S, Baklouti M, Papon E, Leclercq D. "Converting Waste Polystyrene into Adsorbent: Optimisation of Reaction Parameters and Properties". Polym Degrad Stab. 2006; (22); 614-622.

62. Zarybnicka L, Stranska E. "Study of effect of two sulfonating agents on electrochemical properties of surface-modified polyethersulfone membrane". J Appl Polym Sci. 2020; (137); 48826.

63. Praneeth K, Suresh K. B, James T, Sridhar S. "Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water". Chem Eng J. 2014; (248); 297–306.

64. El-Shazly AH, Mansor ES, Khaled M, Aissa WA. "Water Purification using Recycled Polymeric Microfiltration Membranes". Int J Appl Energy Syst. 2020; (2); 122.

65. Khomein P, Ketelaars W, Lap T, Liu G. "Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods". Renew Sustain Energy Rev. 2021; (137); 110471.

66. Zarybnicka L, Stranska E. "Study of the effect of two sulfonating agents on electrochemical properties of surface-modified polyethersulfone membrane". J Appl Polym Sci. 2020; (137); 48826.

67. Yang JC, Jablonsky MJ, Mays JW. "NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers". Polymer (Guildf). 2002; (43);5125.

68. Xix Rodríguez C. ""“Eficiencia de diálisis en membranas de mezclas poliméricas con impregnación superficial de copolímeros funcionalizados”". Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. Posgrado en Ciencias de Materiales Poliméricos; 2019; 54.

69. Zhang Y, Ye L, Zhang B, Chen Y, Zhao W, Yang G, et al. "Characteristics and performance of PVDF membrane prepared by using NaCl coagulation bath: Relationship between membrane polymorphous structure and organic fouling". J Memb Sci. 2019; (579); 22–32.

70. Yam-Cervantes MA, Sulub-Sulub R, Hunh-Ibarra M, Duarte S, Uc-Fernandez E, Pérez-Canales D, et al. "Asymmetric Membranes Obtained from Sulfonated HIPS Waste with Potential Application in Wastewater Treatment". Membranes. 2024; (14); 247.

71. Yam-Cervantes MA, Santiago-García JL, Loría-Bastarrachea MI, Duarte-Aranda S, Alberto Ruiz-Treviño F, Aguilar-Vega M. "Sulfonated polyphenylsulfone asymmetric

membranes: Effect of coagulation bath (acetic acid-NaHCO3/isopropanol) on morphology and antifouling properties". J Appl Polym Sci. 2017; (134); 44613.

72. Gomez d'Ayala G, Marino T, de Almeida YMB, Costa AR de M, Bezerra da Silva L, Argurio P, et al. "Enhancing Sustainability in PLA Membrane Preparation through the Use of Biobased Solvents". Polymers (Basel). 2024; (16); 39065341.

73. Ramezanianpour M, Sivakumar M, Osborn N, Zhang Y, Kawa H. "A contact angle study of different greywater sources with hydrophobic membranes". Water Qual Res J. 2020; (55); 310–326.

74. G. E. Yakubov 1 OIV 2, and HJB 3. "A Study of the Linear Tension Effect on the Polystyrene Microsphere Wettability with Water". Colloid J. 2001; (63); 518–525.

75. Paddison SJ. "Proton Conduction Mechanisms at Low Degrees of Hydration in Sulfonic Acid-Based Polymer Electrolyte Membranes". Annu Rev Mater Res. 2003; (13); 289–319.

76. Zhao C, Xue J, Ran F, Sun S. "Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods". Prog Mater Sci. Elsevier. 2013; (58); 76–150.

77. Naim R, Fauzi Ismail A, Saidi H, Saion E, Naim R, Ismail AF, et al. "Development of sulfonated polysulfone membranes as a material for Proton Exchange Membrane (PEM)" In: Proceedings of the 5th International Conference on Solid State Science and Technology. Malaysia. 2014; 1–5

78. Widjojo N, Chung TS, Weber M, Maletzko C, Warzelhan V. "The role of sulphonated polymer and macrovoid-free structure in the support layer for thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes". J Memb Sci. 2011; (383); 214–223.

79. Mohamed NK, Kochkodan V, Zekri A, Ahzi S. "Polysulfone Membranes Embedded with Halloysites Nanotubes: Preparation and Properties". Membranes. 2020; 10; 2.